

Untersuchungen zur Netzwerkstruktur phosphathaltiger Gläser
mittels Festkörper-Kernresonanzspektroskopie

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr.rer.nat.)

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Michaela Zeyer,
Master of Arts (University of Texas at Austin)
geboren am 18.2.1975 in Saarbrücken

Gutachter:

1. Prof. Dr. Christian Jäger, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Optik und Quantenelektronik
2. Prof. Dr. Dieter Freude, Universität Leipzig, Fakultät für Physik und Geowissenschaften, Institut für Experimentelle Physik I
3. Prof. Dr. Berthold Thomas, TU Bergakademie Freiberg, Institut für analytische Chemie

Tag der letzten Rigorosumsprüfung: 28. Februar 2003

Tag der öffentlichen Verteidigung: 1. April 2003

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen der Festkörper-NMR-Spektroskopie	6
2.1	Grundlagen der NMR-Spektroskopie an Spin- $\frac{1}{2}$ -Kernen	6
2.1.1	Grundprinzip der NMR-Spektroskopie	6
2.1.2	NMR-relevante Wechselwirkungen	7
2.2	Grundlagen der NMR-Spektroskopie an Quadrupolkernen	9
2.2.1	Einführung der Quadrupolwechselwirkung	9
2.2.2	Beitrag des Quadrupolhamiltonoperators zum Gesamt-Hamiltonoperator .	10
2.2.3	Nutationsverhalten eines Quadrupolkerns	12
2.3	Bewegungsgleichung	13
3	Grundlagen der Experimente und Simulationen	15
3.1	Statische Echo-Experimente an Quadrupolkernen	15
3.2	Multi-Quantum MAS Spinning (MQMAS)-Experimente	15
3.3	Doppelquanten-NMR (DQ NMR)-Experimente	18
3.4	Doppelresonante NMR-Experimente	20
3.4.1	Rotational Echo Double Resonance (REDOR)-Experimente	20
3.4.2	Kreuzpolarisation (CP) bei Quadrupolkernen	22
3.5	^{17}O Quadrupolkopplungskonstante und Bindung	24
3.6	Brückenwinkelbestimmung	25
3.7	Simulation und Fit von NMR-Spektren	26
4	^{17}O NMR-Spektroskopie in Phosphat- und Borophosphatgläsern	28
4.1	Natriumphosphatgläser	28
4.1.1	Einführung zu Phosphatgläsern	28
4.1.2	Untersuchungen von Brücken- und Trennstellensauerstoffen	29
4.1.3	NMR-Experimente zur Hochauflösung bei Quadrupolkernen	33
4.1.4	Brückenwinkelbestimmung	38

4.1.5	Doppelresonante Experimente zur Bestimmung von Bindungslängen . . .	39
4.2	Natriumborophosphatgläser	47
4.2.1	Einführung zu Borophosphatgläsern	48
4.2.2	Untersuchungen mit statischen Echospektren und MAS-Spektren	49
4.2.3	Zuordnung der Sauerstoffresonanzen	51
5	^{11}B und ^{31}P NMR-Spektroskopie in ternären Borophosphatgläsern	56
5.1	Kristalline Borophosphate	56
5.2	Bleiborophosphatgläser	58
5.2.1	Untersuchung der Boratgruppen	58
5.2.2	Untersuchungen der Phosphatgruppen	62
5.2.3	Verknüpfungen zwischen Borat- und Phosphatgruppen	64
5.2.4	Zusammenfassung	71
5.3	Silberborophosphatgläser	72
5.3.1	Untersuchung der Boratgruppen	72
5.3.2	Untersuchung der Phosphatgruppen	74
5.3.3	Verknüpfungen zwischen Borat- und Phosphatgruppen	75
5.3.4	Verknüpfungen von Phosphatgruppen	77
5.3.5	Zusammenfassung	79
5.4	Natriumborophosphatgläser	80
5.4.1	Untersuchung der Boratgruppen	80
5.4.2	Untersuchung der Phosphatgruppen	82
5.4.3	Verknüpfungen von Phosphatgruppen	84
5.4.4	Verknüpfungen zwischen Borat- und Phosphatgruppen	85
5.4.5	Zusammenfassung	89
6	Zusammenfassung	91
	Literaturverzeichnis	96

A	Anhang	i
A.1	Darstellung der Wechselwirkungen mit Hilfe von irreduziblen sphärischen Tensoren	i
A.2	Herleitung der Quadrupolwechselwirkung	ii
A.3	Pulverlinienformen unter Quadrupolwechselwirkung	iii
A.4	Synthesen der Gläser	iv
A.5	Typische experimentelle Bedingungen	v
A.5.1	MQMAS-Experimente	v
A.5.2	DQ-MAS-Experimente	vii
A.5.3	Echo-Experimente	vii
A.5.4	CP- und HETCOR-Experimente	viii
A.5.5	REDOR- und MQ-REDOR-Experimente	ix

1 Einleitung

Gläser gehören zu den ältesten Werkstoffen der Welt, sind aber nach wie vor hochaktuelle Materialien, die weit reichende und vielfältige Anwendungen sowohl im industriellen als auch im privaten Bereich finden [1]. Man denke hier nicht nur an Fensterglas und Bier- oder Weingläser, sondern z.B. auch an Glasfasern, die in unserem Internet- und Medienzeitalter aus der Technik nicht mehr wegzudenken sind. Seit Otto Schott hat man Gläser mit den unterschiedlichsten Eigenschaften entdeckt und diese Eigenschaften studiert. Phosphatgläser mit niedriger Dispersion und relativ hohen Brechungsindizes wurden schon zu Schott's Zeiten für optische Elemente entwickelt [2]. Seit den 60er Jahren finden sich immer weitere Anwendungen für Phosphatgläser. Sie sind z.B. sehr gut geeignete Gläser für Glaslaser [3]. Interesse gilt auch der hohen UV-Durchlässigkeit [2] und der Bioverträglichkeit, die medizinische Anwendungen erlaubt [4]. Gläser, die neben P_2O_5 auch B_2O_3 als Netzwerkbildner enthalten, wurden ebenfalls vor hundert Jahren entwickelt [1]. Zunächst galt der Zusatz von B_2O_3 der Erhöhung der chemischen Beständigkeit von Phosphatgläsern. In den letzten drei Jahrzehnten entdeckte man dann in einigen Alkali- und Silberborophosphatgläsern hohe Ionenleitfähigkeit und begann auch, Borophosphatgläser wegen ihrer niedrigen Glastemperatur zum Versiegeln einzusetzen [5].

Die gute Kenntnis der Eigenschaften selbst von vielkomponentigen Gläsern steht in krassem Gegensatz zu der lückenhaften Kenntnis der Struktur von Gläsern, bei der es selbst bei einfachen zweikomponentigen Gläsern noch offene Fragen gibt. Der Grund für diesen Gegensatz liegt darin, dass Gläser zu amorphen Festkörpern zählen. Die Nahordnung, die gleichzusetzen ist mit den kleinsten Koordinationspolyedern, ist in Gläsern meist bekannt und besteht nach einer gängigen Theorie aus den gleichen Baueinheiten, die in kristallinen Stoffen ähnlicher Zusammensetzung vorkommen [6]. So bildet z.B. das PO_4 -Tetraeder den kleinsten Struktur-Baustein sowohl in kristallinen Phosphaten als auch in Phosphatgläsern. Der Unterschied zwischen beiden Stoffklassen liegt darin, wie diese Struktur-Bausteine miteinander verknüpft sind: Während sie sich in einem Kristall in definierter und sich wiederholender Weise zusammensetzen, sind sie in Gläsern unregelmäßig angeordnet. Dabei kommt es zu Verteilungen von Struktur-Parametern wie Bindungslängen und Bindungswinkel. Wegen dieser fehlenden Fernordnung kann die Struktur mittlerer Reichweite, d.h. also die Verknüpfung zweier elementarer Baueinheiten, in Gläsern mit Beugungsmethoden nicht mehr aufgelöst werden. Die Voraussage der Glasstruktur bestimmter Zusammensetzungen unter Kenntnis der Korrelationen mit den makroskopischen Eigenschaften ist aber eine Voraussetzung für die gezielte Einstellung von Glaseigenschaften vielkomponentiger Systeme. Auch heute geschieht die Optimierung von Glaseigenschaften noch empirisch, da die Zusammenhänge zwischen Zusammensetzung und Struktur auf der einen und zwischen Struktur und Eigenschaften auf der anderen Seite nur mangelnd bekannt sind. Die Kenntnis dieser Zusammenhänge kann dagegen zeitaufwendige und kostenintensive empirische Optimierungen ersparen. Die Strukturaufklärung hat also letztendlich als Ziel, durch die Bildung eines Strukturmodells und der Korrelation mit den

Glaseigenschaften eine Basis zu schaffen, anhand derer man gezielt die Struktur der Gläser und damit die Eigenschaften beliebig einstellen kann.

Die Festkörper-Kernresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) zeigt sich dabei als exzellent geeignete Methode, da sie für die Wechselwirkungen in der Kernumgebung empfindlich und nicht von einer Fernordnung abhängig ist. Die bei NMR-Messungen relevanten Wechselwirkungen haben Einflüsse bis hin zur vierten Koordinationssphäre. Neben der Elementselektivität, die es erlaubt, gezielt Koordinationspolyeder mit einem bestimmten Zentralatom zu untersuchen, hat man den unübertroffenen Vorzug, bestimmte Wechselwirkungen auswählen zu können, d.h. eine ganz bestimmte Fragestellung zu behandeln. Wegen dieser Vorteile ist die NMR-Spektroskopie aus der Strukturuntersuchung von Gläsern nicht mehr wegzudenken. Während es bei den frühen Untersuchungen im wesentlichen um die Bestimmung der Nahordnung ging, haben die Weiterentwicklungen der Methode dazu geführt, dass sich zunehmend mehr Anwendungen an Gläsern mit der Ordnung mittlerer Reichweite, d.h. der Verknüpfung der kleinsten Struktur-Bausteine, beschäftigen. Übersichten über die vielzähligen Anwendungen der Festkörper-NMR-Spektroskopie für die Strukturaufklärung in Gläsern finden sich z.B. in Ref. [7, 8, 9].

Zu den größten Erfolgen des letzten Jahrzehnts in der NMR-Spektroskopie in Gläsern führten neue Methoden, die eine hohe Auflösung für NMR-Spektroskopie an Quadrupolkernen wie ^{17}O ermöglichen. Gerade den Untersuchungen an Sauerstoff fällt eine wichtige Rolle in der Strukturaufklärung von Gläsern zu, da in oxidischen Gläsern die Vernetzungen durch Sauerstoffatome gewährleistet werden. Der Anteil an Brückensauerstoffen, die zwei Struktur-Bausteine miteinander verbinden, und Trennstellensauerstoffen, die nur an einen Struktur-Baustein gebunden sind, ergibt sofort ein Maß für die Stabilität eines Glases, die mit zunehmender Anzahl von Trennstellen abnimmt. Außerdem existieren direkte Zusammenhänge zwischen der Art der Sauerstoffbindung und Glaseigenschaften. Die Untersuchungen der Sauerstoffvernetzungen sind durch die Tatsache erschwert, dass das einzige NMR-aktive Sauerstoffisotop ^{17}O mit einer Häufigkeit von nur 0,038% in der Natur vorkommt. Eine Isotopenanreicherung des zu untersuchenden Materials ist daher unbedingt notwendig, aber chemisch anspruchsvoll und kostenaufwendig. Erschwerend für die Untersuchung mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie kommt noch hinzu, dass es sich bei ^{17}O um einen Quadrupolkern mit niedriger Larmorfrequenz (54,25 MHz bei 9,4 T) handelt, d.h. die Sensitivität ist gering, und die Verbreiterung der ^{17}O -Spektren durch die Quadrupolwechselwirkung ist trotz kleinem Quadrupolmoment relativ groß verglichen mit anderen häufig untersuchten Quadrupolkernen wie ^{23}Na oder ^{27}Al . Immer größere B_0 -Feldstärken und hochauflösende NMR-Methoden wie die Double Rotation (DOR) [10] und die Dynamic Angle Spinning (DAS) Technik [11] und später auch die Multi-Quantum Magic Angle Spinning (MQMAS) Methode [12] führten dann zu einer steigenden Zahl der Anwendungen der Festkörper-NMR-Spektroskopie auch am ^{17}O Isotop. In oxidischen Gläsern wurden v.a. folgende zwei Themenkomplexe behandelt: So hat man in binären Silicatgläsern die Brückenwinkelverteilung aus der Verteilung von NMR-Parametern errechnet [13, 14, 15]. Daneben sind viele Arbeiten der Untersuchung von Phasentrennungser-

scheinungen gewidmet. Hier soll v.a. an die bahnbrechenden Ergebnisse von Stebbins in Boro-silicatgläsern erinnert werden [16, 17], die die Erweiterung eines bestehenden Strukturmodells notwendig gemacht haben.

Ein grundsätzlich verschiedener Zugang zur Ordnung mittlerer Reichweite ergibt sich, wenn man die zentralen Atome der strukturellen Bausteine hinsichtlich ihrer Verknüpfungen untersucht. Zum Teil können Rückschlüsse auf die zweite Koordinationssphäre bereits mit einfachen 1D-NMR-Spektren getroffen werden. Daneben wurden in den letzten Jahrzehnten Techniken entscheidend weiterentwickelt, die gezielt die dipolare Wechselwirkung zwischen verschiedenen Kernspins prüfen und so mehr Informationen über die Ordnung mittlerer Reichweite preisgeben. So lassen sich die Verknüpfungen verschiedener Struktur-Bausteine miteinander untersuchen. Im Fall von Polyedern mit gleichem Zentralatom ist die Doppelquanten-Technik eine aussichtsreiche Methode, die v.a. in Phosphatgläsern erfolgreich eingesetzt wurde [18]. Auch für die Untersuchung der Verknüpfung zwischen Polyedern mit verschiedenen Zentralatomen gibt es eine Fülle von NMR-Methoden. Zwei dieser doppelresonanten NMR-Techniken sind Rotational Echo Double Resonance (REDOR)-Experimente [19] und Heteronuclear Correlation (HETCOR)-Experimente mit Hilfe der Kreuzpolarisationstechnik [20], beide im Fall von $\text{Spin-}\frac{1}{2}$ -Kernen sehr bewährt. Die REDOR-Technik hat dabei ihren Schwerpunkt mehr auf der Untersuchung der Abstände von Polyedern bzw. der Ermittlung der Anzahl von Verknüpfungen verschiedener Polyeder, die HETCOR-Technik ist dagegen besser geeignet, um die Verknüpfungen der verschiedenen Polyeder genauer aufzuschlüsseln. Der Einsatz beider Methoden an Quadrupolkernen wird allerdings durch die Quadrupolwechselwirkung erschwert. Im letzten Jahrzehnt wurden HETCOR-Experimente an Quadrupolkernen bzw. die involvierten Techniken Spinlock und Kreuzpolarisation (CP) aber systematisch untersucht [21, 22, 23], um die optimalen Aufnahmebedingungen herauszufinden und so den Einsatz an Quadrupolkernen voranzutreiben. Es wurde auch gezeigt, dass sich mit REDOR-Experimenten an Quadrupolkernen wertvolle qualitative Aussagen für Gläser treffen lassen [24], obwohl bisher nicht untersucht ist, welchen Einfluss die Quadrupolwechselwirkung auf die Spektren ausübt. Ein zusätzlicher Impuls für den vermehrten Einsatz dieser doppelresonanten Techniken an Quadrupolkernen ging ebenfalls von der Weiterentwicklung der hochauflösenden Methoden aus, die bei Kombination mit den doppelresonanten Techniken (z.B. Multi-Quantum REDOR, MQ-REDOR) in gut aufgelösten Spektren mit wertvollen Informationen resultieren.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Anwendung und der Vergleich beider Methoden in phosphathaltigen Gläsern zur Ermittlung der Leistungsfähigkeit der NMR-Spektroskopie für die Strukturaufklärung in Gläsern. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Untersuchung der Ordnung mittlerer Reichweite. Untersucht werden dabei binäre Phosphatgläser und verschiedene Serien von ternären Borophosphatgläsern, die nicht nur als Beispielmaterialien für das gewählte Ziel interessant sind, sondern, wie am Anfang bereits angeführt, wichtige Eigenschaften aufzeigen, die die Strukturaufklärung an ihnen wertvoll machen.

Im Rahmen des Zugangs über ^{17}O NMR-Spektroskopie werden die ersten ^{17}O NMR-Experimente

an einer Serie von Natriumphosphatgläsern vorgestellt. Erschwert wurden die Experimente nicht nur durch die Quadrupolwechselwirkung im allgemeinen, sondern auch dadurch, dass die ^{17}O NMR-Parameter teilweise unbekannt waren, da es zu Beginn der Arbeit nur sehr wenige Untersuchungen an vergleichbaren Systemen gab: Es existierte keine Literatur über ^{17}O NMR-Experimente in phosphathaltigen Gläsern, auch über ^{17}O NMR-Messungen in kristallinen Phosphaten gab es praktisch überhaupt keine Literatur. Eine Veröffentlichung beschreibt ^{17}O Flüssigkeits-NMR-Experimente an in Wasser gelösten kristallinen Phosphaten [25]. Durch die Methode können aber nur eingeschränkte Strukturinformationen gewonnen werden. Weitere Arbeiten beschreiben ^{17}O NMR-Untersuchungen in Hydrogenphosphaten [26] und Natriumorthophosphat [27].

Die erste Aufgabe war die Untersuchung von Brücken- und Trennstellensauerstoffen in diesen Gläsern. Hier interessiert nach der Bestimmung der NMR-Parameter v.a. die Bestimmung des relativen Verhältnisses beider Sauerstoffpositionen, das verglichen werden muss mit aktuellen Strukturmodellen. Auch die Beantwortung der Frage, wie sensitiv die NMR-Parameter sind auf kleinste Veränderungen in der Struktur, ist wichtig für das Ermessen der Leistungsfähigkeit der ^{17}O NMR-Spektroskopie in diesen Gläsern. Eine weitere Aufgabe hinsichtlich der Strukturaufklärung ist die Bestimmung von Struktur-Parametern wie dem Brückenwinkel und den Bindungslängen zwischen Phosphor und Sauerstoff, die mit Hilfe der doppelresonanten REDOR-Technik ermittelt wurden.

Auf den Ergebnissen in den Natriumphosphatgläsern aufbauend, werden auch die ersten ^{17}O NMR-Untersuchungen in Natriumborophosphatgläsern gezeigt. Hier war die Aufgabenstellung nicht nur, genauere Informationen über die Natur von Brücken- und Trennstellensauerstoffen zu erhalten, sondern auch durch die Identifikation der verschiedenen Sauerstoffpositionen zu ersten Aussagen über Veränderungen der Ordnung mittlerer Reichweite zu gelangen, die sich bei Variation der Glaszusammensetzung ergeben. Da die ^{17}O NMR-Spektren direkte Aussagen über die Verknüpfungen erlauben, können auch Entmischungserscheinungen untersucht werden.

Der andere Zugang zur Ordnung mittlerer Reichweite, die Untersuchung der zentralen Atome der Struktur-Bausteine, wurde in drei Borophosphatglas-Serien gewählt. Da binäre Phosphatgläser schon oft das Ziel von ^{31}P NMR-Untersuchungen waren, auch hinsichtlich der Verknüpfungen zwischen den verschiedenen strukturellen Bausteinen [2], beschränkt sich der zweite Teil der vorliegenden Arbeit auf die ^{31}P und ^{11}B NMR-Experimente in Borophosphatgläsern. Hier wurden nicht nur die bereits erwähnten Natriumborophosphatgläser untersucht, sondern auch eine Serie von Silberborophosphatgläsern und eine Serie von Bleiborophosphatgläsern. Sowohl ^{31}P als auch ^{11}B sind für NMR-Untersuchungen günstigere Isotope als ^{17}O : Bei ^{31}P handelt es sich um das einzige natürlich vorkommende Phosphorisotop, das noch dazu zu den wenigen Spin- $\frac{1}{2}$ -Kernen im Periodensystem der Elemente gehört und eine große Larmorfrequenz (161,98 MHz bei 9,4 T) und damit exzellente Sensitivität hat. ^{11}B ist mit 80,1% das Borisotop mit der größten natürlichen Häufigkeit. Es besitzt gegenüber dem anderen NMR-aktiven Isotop ^{10}B nicht nur den Vorzug, mit $I = \frac{3}{2}$ einen halbzahligen Kernspin und daher einen Zentralübergang zu haben, sondern hat außerdem eine große Larmorfrequenz (128,38 MHz bei 9,4 T), d.h. dass die Sensitivität sehr hoch ist

und dass der Einfluss der Quadrupolwechselwirkung keine so große Rolle spielt wie bei ^{17}O .

Zwar gibt es bereits einige NMR-Untersuchungen an ternären Borophosphatgläsern, sowohl an Phosphor [28, 29] als auch an Bor [30, 31, 29, 5]. Da aber nur einfache MAS-Methoden eingesetzt worden waren, konnten nur beschränkte Feststellungen über die Ordnung auf mittlerer Reichweite getroffen werden. Weiter gehende Schlussfolgerungen wurden dann meist aus Ramanspektren gezogen (z.B. [32, 33, 34]) oder aus XPS-Spektren [35]. In der vorliegenden Arbeit werden daher zum ersten Mal doppelresonante NMR-Techniken zur Ermittlung der Ordnung mittlerer Reichweite in Borophosphatgläsern angewendet. Ein großes Augenmerk gilt dabei der Beherrschung der Quadrupolwechselwirkung auch bei den doppelresonanten Experimenten. Das Hauptziel dieses Zugangs ist die Untersuchung der Verknüpfungen zwischen Phosphat- und Boratgruppen. Hauptsächlich soll aufgeschlüsselt werden, welche Phosphatgruppen an welche Boratgruppen geknüpft sind und umgekehrt, welche Boratgruppen an welche Phosphatgruppen gebunden sind.

An ^{17}O NMR-Untersuchungen auf der einen Seite und Untersuchungen mittels ^{11}B und ^{31}P NMR-Experimenten auf der anderen Seite wurde bei der Durchführung dieses Projekts parallel gearbeitet, um die Interpretationen der Ergebnisse zu erleichtern. Um die vorliegende Arbeit einfach zu strukturieren, werden beide Zugänge voneinander getrennt behandelt, und zuerst wird auf die Ergebnisse der ^{17}O NMR-Untersuchungen eingegangen. Es lässt sich aber nicht vermeiden, bei der Interpretation letzterer Resultate bereits auf die Ergebnisse aus den doppelresonanten ^{11}B - ^{31}P NMR-Experimenten vorzugreifen.

2 Theoretische Grundlagen der Festkörper-NMR-Spektroskopie

2.1 Grundlagen der NMR-Spektroskopie an Spin- $\frac{1}{2}$ -Kernen

In den folgenden Unterkapiteln sollen kurz die Grundlagen der NMR-Spektroskopie, die für Spin- $\frac{1}{2}$ -Kerne relevant sind, zusammengefasst werden. Eine ausführliche Behandlung findet man z.B. in Ref. [36, 37].

2.1.1 Grundprinzip der NMR-Spektroskopie

Die Ursache für die Entstehung eines NMR-Signals ist die Wechselwirkung zwischen einem magnetischen Wechselfeld und dem magnetischen Moment von Atomkernen, resultierend aus der Einstellung der Kernspins in einem statischen magnetischen Feld.

Jeder Atomkern besitzt einen Kernspin, der die Vektor-Summe bildet aus den Spins aller Protonen und Neutronen des Kerns und dem Gesamt-Bahndrehimpuls. Ist dieser Kernspin von Null verschieden, hat ein statisches Magnetfeld \vec{B}_0 auf den Spin die Wirkung, dass die Energie-Entartung bezüglich seiner Magnetquantenzahl aufgehoben wird und es zur Aufspaltung der Kernenergieniveaus kommt. Definiert man die z -Achse als Richtung des statischen Magnetfelds, so dass $\vec{B}_0 = \{0, 0, B_0\}$, dann gilt für den entstehenden sog. Zeeman-Hamiltonoperator:

$$\hat{\mathcal{H}}_Z = -\gamma_I \hbar B_0 \hat{I}_z, \quad (2.1)$$

wo γ_I das gyromagnetische Verhältnis angibt und \hat{I}_z den Kernspinoperator in z -Richtung. Das kernspezifische Produkt $\omega_0 = -\gamma_I B_0$ bezeichnet man als Larmorkreisfrequenz.

Unter der Wirkung des Zeeman-Hamiltonoperators kommt es in einem Spin- $\frac{1}{2}$ -System zur Aufspaltung der beiden Energieniveaus mit $|m| = \frac{1}{2}$. Um Übergänge zwischen den beiden Energieniveaus zu erzeugen, strahlt man durch einen starken Hochfrequenzpuls ein oszillierendes Magnetfeld \vec{B}_1 senkrecht zu \vec{B}_0 ein. Dabei gilt, dass die Kreisfrequenz der Oszillation ω_{rf} ungefähr gleich der Larmorkreisfrequenz sein muss: $\omega_{rf} \approx \omega_0$. Üblicherweise betrachtet man das oszillierende Magnetfeld als die Überlagerung zweier gegensätzlich rotierender Felder, von denen das eine in den Berechnungen später vernachlässigt werden kann. Man erhält:

$$\hat{\mathcal{H}}_{rf} = -h\nu_1 (\hat{I}_x \cos(\omega_{rf}t) + \hat{I}_y \sin(\omega_{rf}t)). \quad (2.2)$$

Hierbei gilt für die B_1 -Feldstärke: $\nu_1 = \frac{1}{2\pi} \gamma_I B_1$ und $B_1 = |\vec{B}_1|$.

2.1.2 NMR-relevante Wechselwirkungen

Die Zeeman-Wechselwirkung ist zwar die dominierende Wechselwirkung in der NMR, bietet aber für die Strukturanalyse lediglich die „Trägerfrequenz“. Die spektroskopisch interessanten Informationen stecken in den Veränderungen der Zeeman-Energieniveaus durch den Einfluss lokaler Felder. Diese Veränderungen zu detektieren und so Informationen über die Struktur zu erhalten, ist das eigentliche Ziel der NMR-Spektroskopie.

Die Wechselwirkungen $\hat{\mathcal{H}}_{WW}$, die hinter den lokalen Feldern stecken, sollen kurz skizziert werden. Da in dieser Arbeit durchweg $||\hat{\mathcal{H}}_Z|| \gg ||\hat{\mathcal{H}}_{WW}||$ gilt, tragen in erster Ordnung nur die säkularen Anteile $\hat{\mathcal{H}}_{WW}^{sec}$ zum Spektrum bei, die mit $\hat{\mathcal{H}}_Z$ kommutieren: $[\hat{\mathcal{H}}_Z, \hat{\mathcal{H}}_{WW}^{sec}] = 0$. In der folgenden Diskussion werden daher für die Wechselwirkungen nur die säkularen Anteile aufgeführt.

Eine der wichtigsten Wechselwirkungen beruht auf der Erzeugung eines lokalen Feldes durch die den Kern umgebenden Elektronen unter dem Einfluss von \vec{B}_0 . Dabei kommt es entweder zur Abschirmung oder zur Verstärkung des statischen Magnetfeldes. Die Gesamtheit aller magnetischen Kern-Elektron Wechselwirkungen nennt man *Chemische Verschiebung*. Der zugehörige Hamiltonoperator kann geschrieben werden als:

$$\hat{\mathcal{H}}_{CV} = \gamma \hbar B_0 \hat{I}_z \left[\sigma_{iso} + \frac{\delta}{2} (3 \cos^2 \beta - 1 + \eta_{CV} \sin^2 \beta \cos(2\alpha)) \right]. \quad (2.3)$$

σ_{iso} gibt dabei den isotropen Teil des chemischen Verschiebungstensors an, η_{CV} die Asymmetrie und δ die Anisotropie (zur Definition vgl. Ref. [37]). α und β sind die Eulerwinkel, die das Hauptachsensystem der Chemischen Verschiebung mit dem Laborsystem verbinden. Kernspins gleicher Kernsorte, die eine unterschiedliche Elektronenumgebung aufweisen, können aufgrund des unterschiedlichen chemischen Verschiebungstensors unterschieden werden.

Eine zweite wichtige Wechselwirkung beschreibt die Kopplung zweier Kernspins über magnetische Dipolwechselwirkung. Die Beeinflussung fällt unterschiedlich aus, je nachdem ob es sich um einen Spin der gleichen Kernsorte I handelt (*homonukleare Dipolkopplung*) oder den Spin einer anderen Kernsorte S (*heteronukleare Dipolkopplung*). Die zugehörigen Hamiltonoperatoren lauten

$$\hat{\mathcal{H}}_D = -\frac{\mu_0}{4\pi} \hbar^2 \frac{\gamma_I^2}{r^3} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \psi - 1) (3 \hat{I}_z^i \hat{I}_z^j - \hat{\vec{I}}^i \hat{\vec{I}}^j) \quad (2.4)$$

für den homonuklearen Fall und

$$\hat{\mathcal{H}}_D = -\frac{\mu_0}{4\pi} \hbar^2 \frac{\gamma_I \gamma_S}{r^3} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \psi - 1) 2 \hat{I}_z \hat{S}_z \quad (2.5)$$

für den heteronuklearen Fall. r bezeichnet den Abstand der beiden Kernspins, und ψ gibt in Gl. (2.4) bzw. Gl. (2.5) den Winkel zwischen der Verbindungsachse beider Kernspins und dem statischen magnetischen Feld an. Aufgrund der funktionellen Abhängigkeit ist die Dipolwechselwirkung sehr gut geeignet, um Kernabstände zu ermitteln.

Ein Kernspin kann auch indirekt über seine Elektronenumgebung mit einem weiteren Kernspin wechselwirken. Diesen Fall bezeichnet man als J-Kopplung. Da diese Wechselwirkung für die Kernspins in den untersuchten Substanzen keine Rolle spielt, soll nicht näher darauf eingegangen werden.

Eine weitere wichtige Wechselwirkung, die Quadrupolwechselwirkung, wird in einem eigenen Kapitel (Kap. 2.2.1) behandelt wegen der großen Bedeutung für die vorliegende Arbeit.

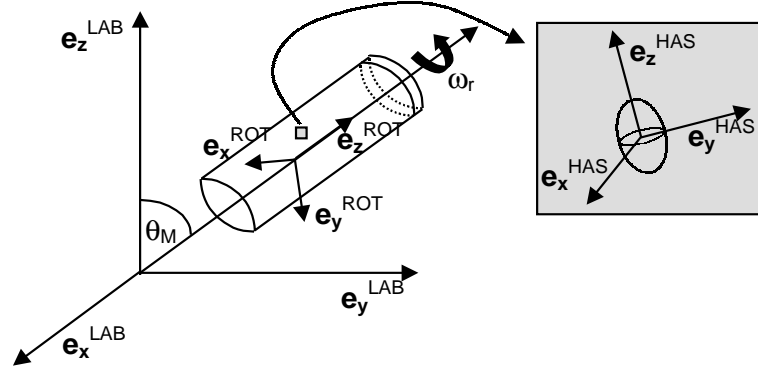


Abbildung 2.1: Anschauliche Darstellung der Situation in einem NMR-Experiment, in dem unter dem Magicchen Winkel rotiert wird.

Im Pulver sind die Orientierungen einzelner Kristallite verteilt, und die Abhängigkeit von der Orientierung führt zur Anisotropie der Wechselwirkungen. Um diese Anisotropie wieder auszumitteln, benutzt man das zeitabhängige Verhalten der Wechselwirkungen, das sich bei Rotation mit Winkelgeschwindigkeit ω_r unter einem bestimmten Winkel θ relativ zum statischen Feld ergibt (Abb. 2.1). Hierbei empfiehlt es sich, den Hamiltonoperator im Rotorsystem mit sphärischen Tensoren darzustellen (vgl. auch Kap. A.1). Für die Hochfeldnäherung ergibt sich in erster Ordnung:

$$\hat{\mathcal{H}}_{WW}^{ROT} = A_{00}^{ROT} T_{00}^{ROT} + A_{20}^{ROT} T_{20}^{ROT}, \quad (2.6)$$

wobei die A_{kq} den geometrieabhängigen Teil und die T_{kq} den spinabhängigen Teil der Wechselwirkung beschreiben. Der Hamiltonoperator im Laborsystem ergibt sich dann durch Transformation mit Eulerwinkeln $(\omega_r t, \theta, 0)$ vom Rotorsystem ins Laborsystem analog zu Gl. (A.4). Dabei steckt die zeitliche Abhängigkeit von der Rotation nur in den A_{k0} -Faktoren, die den geometrischen Anteil beschreiben. A_{00} ist invariant unter Rotation, so dass nur noch zu berechnen ist:

$$A_{20}^{LAB} = \sum_{p=-2}^{+2} A_{2p}^{ROT} e^{-ip\omega_r t} d_{p0}^{(2)}(\theta). \quad (2.7)$$

Nimmt man an, dass $\hbar\omega_r$ wesentlich größer ist als die anisotrope Wechselwirkung, dann kann man die oszillierenden Terme vernachlässigen und erhält für den nunmehr zeitunabhängigen Hamiltonoperator:

$$\hat{\mathcal{H}}_{WW}^{LAB} = A_{00} T_{00} + \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) A_{20}^{ROT} T_{20}. \quad (2.8)$$

Dabei wurde Gl. (A.6) benutzt. Der anisotrope Teil der Wechselwirkung wird also mit dem Term $\frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1)$ skaliert. Rotiert man unter dem sog. *Magischen Winkel* $\theta_M = \arccos(\sqrt{3})^{-1}$, wird der zweite Term in Gl. (2.8) zu Null und nur der erste, orientierungsunabhängige Term bleibt übrig. Damit lassen sich die anisotropen Anteile von Wechselwirkungen wie chemischer Verschiebung und dipolarer Wechselwirkung ausmitteln [38, 39]. Bei der Chemischen Verschiebung bleibt der isotrope Teil des chemischen Verschiebungstensors übrig, der dann in den NMR-Spektren als *isotrope chemische Verschiebung* δ_{iso} messbar und für alle Orientierungen gleich ist, während die Dipolwechselwirkung völlig verschwindet.

2.2 Grundlagen der NMR-Spektroskopie an Quadrupolkernen

2.2.1 Einführung der Quadrupolwechselwirkung

Kerne mit einer Kernspinzahl $I > \frac{1}{2}$ besitzen ein elektrisches Quadrupolmoment eQ , das mit einem elektrischen Feldgradienten am Kernort wechselwirkt. Letzterer entsteht im wesentlichen durch eine unsymmetrische Ladungsverteilung der Elektronenumgebung (vgl. auch Kap. A.2). Die beschriebene Wechselwirkung heißt *Quadrupolwechselwirkung*, die Kerne mit elektrischem Quadrupolmoment werden i.a. kurz als *Quadrupolkerne* bezeichnet. Bei einem Blick auf das Periodensystem der Elemente fällt auf, dass es sich bei den meisten NMR-aktiven Kernen um Quadrupolkerne handelt. Im folgenden wird eine kurze Einführung zur Quadrupolwechselwirkung in der NMR-Spektroskopie gegeben; für eine ausführlichere Behandlung sei auf Ref. [40, 41] verwiesen.

Der Quadrupolhamiltonoperator im Hauptachsensystem lautet [42]:

$$\hat{\mathcal{H}}_Q^{HAS} = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \left[V_{zz}(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) + (V_{xx} - V_{yy})(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) \right]. \quad (2.9)$$

Dabei gilt für die kartesischen Elemente des elektrischen Feldgradienten (EFG):

$$V_{ab} = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial x_a \partial x_b} \right|_{r=0}, \quad (2.10)$$

wobei U das elektrostatische Potential im Kern bezeichnet. Da die Laplace-Gleichung für V erfüllt ist, werden nur zwei Parameter benötigt, um V im Hauptachsensystem zu charakterisieren. Üblicherweise führt man dafür den *elektrischen Feldgradienten* eq und die *Quadrupolasymmetrie* η_Q ein mit:

$$eq = V_{zz} \quad (2.11)$$

$$\eta_Q = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}. \quad (2.12)$$

Nach der hier benutzten Konvention ist $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$. eq gibt nach Gl. (2.11) die Richtung des elektrischen Feldgradienten an, für η_Q gilt: $1 \geq \eta_Q \geq 0$. Mit diesen Definitionen ergibt sich:

$$\hat{\mathcal{H}}_Q^{HAS} = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{1}{2}\eta_Q(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right]. \quad (2.13)$$

Normalerweise definiert man neben der Quadrupolasymmetrie noch als zweiten Quadrupolparameter die sog. *Quadrupolkopplungskonstante* C_Q mit:

$$C_Q = \frac{e^2 q Q}{h}. \quad (2.14)$$

Manchmal ist es zweckmäßig, das sog. *Quadrupolprodukt* P_Q einzuführen, das die beiden Quadrupolparameter miteinander verbindet:

$$P_Q = C_Q \sqrt{1 + \frac{\eta_Q^2}{3}}. \quad (2.15)$$

In einigen Fällen wie z.B. bei der Betrachtung des Polarisationstransfers von einem Quadrupolkern ist es sinnvoller, die sog. *Quadrupolfrequenz* ν_Q einzuführen, die mit der Quadrupolkopplungskonstante wie folgt zusammenhängt:

$$\nu_Q = \frac{3C_Q}{2I(2I-1)}. \quad (2.16)$$

2.2.2 Beitrag des Quadrupolhamiltonoperators zum Gesamt-Hamiltonoperator

Von hier ab soll ausschließlich die Theorie für halbzahlige Quadrupolkerne weiterentwickelt werden, da diese den überwiegenden Teil der Quadrupolkerne darstellen, und ganzzahlige Quadrupolkerne in dieser Arbeit auch nicht untersucht werden.

Stellt man den Quadrupolhamiltonoperator mit sphärischen Tensoren dar, ergibt sich analog zu Gl. (A.2):

$$\hat{\mathcal{H}}_Q^{HAS} = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \sum_{q=-2}^2 (-1)^q V_{2q} T_{2-q}, \quad (2.17)$$

wobei sich V_{2q} die Elemente des EFG-Tensors sind und die T_{2-q} den spinabhängigen Teil der Quadrupolwechselwirkung beschreiben. Die Elemente beider Tensoren sind z.B. in Ref. [36] aufgeführt. Für den im Hochfeld üblichen Fall $||\hat{\mathcal{H}}_Z|| \gg ||\hat{\mathcal{H}}_Q||$ kann man mit Hilfe von Störungstheorie den Beitrag des Quadrupolhamiltonoperators zum Gesamt-Hamiltonoperator berechnen. Auch hier werden im Normalfall nur die säkularen Anteile berücksichtigt. Für die Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung erhält man:

$$\hat{\mathcal{H}}_Q^{(1),LAB} = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \frac{1}{\sqrt{6}} \left(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 \right) V_{20}^{LAB}. \quad (2.18)$$

Der geometrieabhängige Teil von $\hat{\mathcal{H}}_Q^{(1),LAB}$, V_{20}^{LAB} , lässt sich aus den Beiträgen V_{2p}^{HAS} im Quadrupol-Hauptachsensystem analog zu Gl. (A.4) wie folgt ausrechnen:

$$V_{2q}^{LAB} = \sum_{p=-2}^{+2} V_{2p}^{HAS} \mathcal{D}_{pq}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma). \quad (2.19)$$

Damit ergibt sich

$$\hat{\mathcal{H}}_Q^{(1),LAB} = \frac{h\nu_Q}{6} \left[\frac{1}{2}(3 \cos^2 \beta - 1) + \frac{\eta_Q}{2} \sin^2 \beta \cos(2\alpha) \right] (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2). \quad (2.20)$$

Oft fasst man den geometrieabhängigen Term und die Quadrupolfrequenz ν_Q zur geometrieabhängigen und dadurch unter MAS-Bedingungen auch zeitabhängigen Quadrupolfrequenz ν'_Q zusammen:

$$\nu'_Q = \nu_Q \left[\frac{1}{2}(3 \cos^2 \beta - 1) + \frac{\eta_Q}{2} \sin^2 \beta \cos(2\alpha) \right]. \quad (2.21)$$

Die Energieniveaus $|m\rangle$ verschieben sich durch den Beitrag von $\hat{\mathcal{H}}_Q^{(1),LAB}$ um:

$$\langle m | \hat{\mathcal{H}}_Q^{(1),LAB} | m \rangle = \frac{h\nu_Q}{6} \left[\frac{1}{2}(3 \cos^2 \beta - 1) + \frac{\eta_Q}{2} \sin^2 \beta \cos(2\alpha) \right] (3m^2 - I(I+1)). \quad (2.22)$$

Hier fällt sofort auf, dass die Verschiebung quadratisch in m ist. Damit sind alle Übergangsfrequenzen für symmetrische Übergänge $\nu_{-m,m}$ in erster Ordnung nicht verschoben. Insbesondere gilt das für den Einzelquantenübergang $\nu_{-\frac{1}{2},\frac{1}{2}}$, den sog. *Zentralübergang*. Alle anderen Einzelquantenübergänge, die sog. *Satellitenübergänge* $\nu_{m,m+1}$ mit $m \neq \frac{1}{2}$, sind dagegen verschoben, und da diese Verschiebung von den Eulerwinkeln α und β abhängt, kommt es im Pulver zu einer Verteilung der Übergangsfrequenzen und damit zu einer Verbreiterung der Spektren der Satellitenübergänge. Somit ist der Zentralübergang im Normalfall der einzige Übergang, der in einem Ein-Puls-Experiment vollständig angeregt wird. Das ist in Abb. 2.2 nochmal schematisch dargestellt.

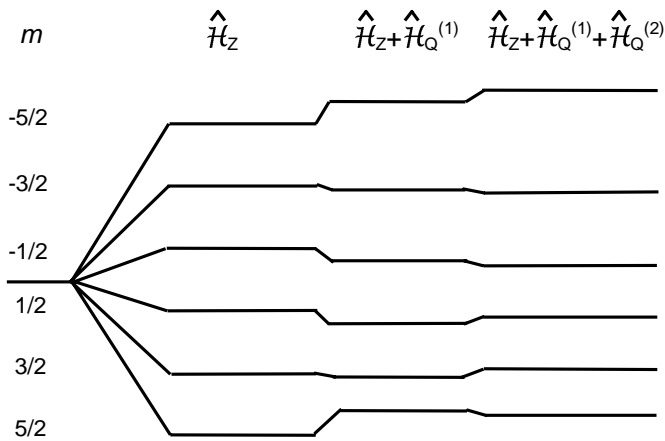


Abbildung 2.2: Energieniveaudiagramm, das den Einfluss der Quadrupolwechselwirkung erster und zweiter Ordnung auf die Zeeman-Energieniveaus bei einem Spin- $\frac{5}{2}$ -Kern zeigt. Zur übersichtlichen Darstellung sind die Energiebeiträge der Quadrupolwechselwirkung nicht mit der richtigen Größenordnung gegenüber dem Zeemanenergiebeitrag dargestellt.

Für die Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung ergibt sich:

$$\hat{\mathcal{H}}_Q^{(2),LAB} = -\frac{1}{h\nu_0} \left[\frac{eQ}{4I(2I-1)} \right]^2 2\hat{I}_z \left[\left(4\hat{I}^2 - 8\hat{I}_z^2 - 1 \right) V_{2-1}^{LAB} V_{21}^{LAB} + \left(2\hat{I}^2 - 2\hat{I}_z^2 - 1 \right) V_{2-2}^{LAB} V_{22}^{LAB} \right]. \quad (2.23)$$

Hiervon ist auch der Zentralübergang betroffen (Abb. 2.2). Durch die Anisotropie, die durch die geometrieabhängigen V_{2q}^{LAB} -Faktoren hereinkommt, entsteht eine charakteristische Linienform.

Die V_{2q}^{LAB} -Faktoren können aus Gl. (2.19) errechnet werden. Damit kann man die Übergangsfrequenz für den Zentralübergang $\nu_{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}$ wie folgt darstellen [43]:

$$\nu_{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} = -\frac{\nu_Q^2}{6\nu_0} \left(I(I+1) - \frac{3}{4} \right) (A \cos^4 \beta + B \cos^2 \beta + C) \quad (2.24)$$

mit Koeffizienten A, B, C , die von α und η_Q abhängig sind. Die Koeffizienten A, B, C finden sich in der Originalveröffentlichung [43] oder z.B. in Ref. [41]. Damit ergeben sich charakteristische Linienformen, die durch mehrere Polstellen gekennzeichnet sind (vgl. Abb. A.2 a)).

Im Fall der Rotation um einen Winkel θ mit Winkelgeschwindigkeit ω_r gilt für die Transformation der geometrieabhängigen Tensoren:

$$V_{2q}^{LAB} = \sum_{p,r=-2}^{+2} V_{2p}^{HAS} \mathcal{D}_{pr}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma) \mathcal{D}_{rq}^{(2)}(\omega_r t, \theta, 0). \quad (2.25)$$

Für die Rotation unter dem Magischen Winkel $\theta_M = \arccos(\sqrt{3})^{-1}$ erhält man dieselbe Form wie in Gl. (2.24) für den Zentralübergang mit anderen Koeffizienten A, B, C , die wiederum von α und η_Q abhängig sind [44]. Sie können in der Originalveröffentlichung oder ebenfalls in Ref. [41] abgelesen werden. Es ergeben sich ähnlich charakteristische Linienformen wie im statischen Fall, die aber drei- bis viermal schmaler sind (Abb. A.2 b)).

2.2.3 Nutationsverhalten eines Quadrupolkerns

Das Nutationsverhalten eines Quadrupolkerns ist komplexer als das Nutationsverhalten eines Spin- $\frac{1}{2}$ -Kerns. Man unterscheidet zwischen drei verschiedenen Bereichen [45]:

1. $\nu_1 \gg \nu_Q$: Wie im Spin- $\frac{1}{2}$ -Fall ergibt sich sinusförmiges Oszillationsverhalten als Funktion der Pulsdauer, das Maximum wird bei $t_p = (4\nu_1)^{-1}$ erreicht.
2. $\nu_1 \ll \nu_Q$: Auch hier resultiert sinusförmiges Oszillationsverhalten, allerdings wird das Maximum schon bei $t_p = (I + \frac{1}{2})^{-1} (4\nu_1)^{-1}$ erreicht.
3. Alle anderen Fälle: Es ergibt sich ein komplexes Oszillationsverhalten, das nicht mehr sinusförmig ist.

Da man im Normalfall im Spektrum mehrere Resonanzen mit verschiedenen Quadrupolfrequenzen vorliegen hat, sollte bei der quantitativen Bestimmung des Verhältnisses aller Resonanzen zueinander darauf geachtet werden, dass die Pulslänge bei der Aufnahme den Wert $t_p = (12 (I + \frac{1}{2}) \nu_1)^{-1}$ nicht überschreitet [46].

Bei Rotation kompliziert sich das Nutationsverhalten noch zusätzlich dadurch, dass die Quadrupolfrequenz zeitabhängig wird und je nach Lage des Kristalliten während einer Rotationsperiode durch mehrere der skizzierten Bereiche hindurchlaufen kann. Es sieht aber ähnlich aus wie das für den statischen Fall beschriebene Verhalten (vgl. Abb. 2.3).

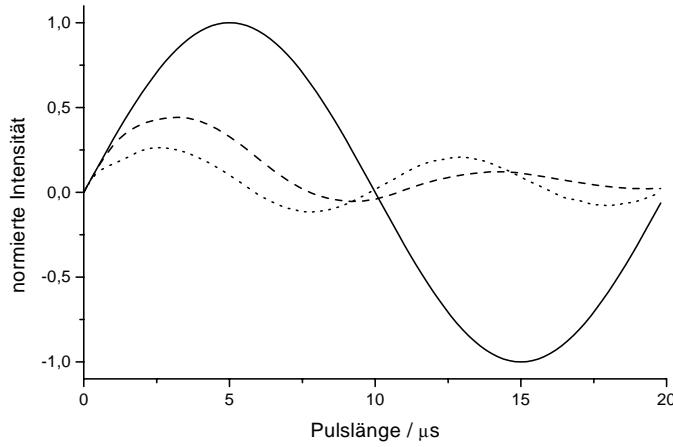


Abbildung 2.3: Simulation des Nutationsverhaltens für ^{11}B bei $\nu_r = 12,5 \text{ kHz}$ und $\nu_1 = 50 \text{ kHz}$. Die gestrichelte Linie zeigt das Verhalten einer BO_4 -Resonanz mit $\nu_Q = 0,35 \text{ MHz}$, die gepunktete Linie das Verhalten einer BO_3 -Resonanz mit $\nu_Q = 2,5 \text{ MHz}$ ($\nu_1 \ll \nu_Q$). Zum Vergleich zeigt die durchgezogene Linie das Verhalten in Flüssigkeiten wie H_3BO_3 , in denen die Quadrupolfrequenz zu Null gemittelt ist ($\nu_1 \gg \nu_Q$).

2.3 Bewegungsgleichung

In diesem Kapitel soll kurz das Handwerkszeug skizziert werden, das zur Betrachtung der Dynamik eines Spinsystems dient. Ausführlichere Behandlungen werden z.B. in Ref. [37, 47] vorgestellt. Einer der Zugänge führt über den Dichteoperator für ein Spinsystem im thermischen Gleichgewicht. Dieser ist gegeben durch

$$\begin{aligned}
 \hat{\rho} &= \sum_k p_k |\psi_k(t)\rangle \langle \psi_k(t)| \\
 &= \sum_k p_k \sum_{i,j} c_{k,i}(t) c_{k,j}^*(t) |i\rangle \langle j| \\
 &= \sum_{i,j} \overline{c_i(t) c_j^*(t)} |i\rangle \langle j|,
 \end{aligned} \tag{2.26}$$

wobei p_k die Wahrscheinlichkeit angibt, dass sich das System im Zustand $|\psi_k\rangle$ befindet, die $c_{k,i}$ die Entwicklungskoeffizienten in der Basis der Eigenzustände $|i\rangle$ sind und der Strich das Mittel über das System angibt. Damit gilt für ein Matricelement der Dichtematrix:

$$\rho_{rs} = \langle r | \rho(t) | s \rangle = \overline{c_r(t) c_s^*(t)}. \tag{2.27}$$

In der Eigenbasis des Hamiltonoperators entsprechen die Diagonalelemente ρ_{rr} damit der Wahrscheinlichkeit, dass sich das System im Eigenzustand $|r\rangle$ befindet. Die Nichtdiagonalelemente ρ_{rs} dagegen geben die kohärente Superposition zweier Eigenzustände $|r\rangle, |s\rangle$ an, wobei Zeitabhängigkeit und Phase aller Mitglieder des Spinsystems korreliert sind in Bezug auf diese beiden Eigenzustände. Mit r und s als Eigenwerten der Eigenzustände $|r\rangle$ und $|s\rangle$ bezeichnet man eine solche Superposition in der NMR-Spektroskopie üblicherweise als eine p -Quanten-Kohärenz, wobei gilt: $p = r - s$.

Für den Dichteoperator erhält man folgende Bewegungsgleichung, die sog. Liouville-Gleichung:

$$\frac{d}{dt} \hat{\rho}(t) = -\frac{i}{\hbar} [\hat{\mathcal{H}}(t), \hat{\rho}(t)]. \tag{2.28}$$

Als formale Lösung ergibt sich

$$\hat{\rho}(t) = \hat{U}(t, 0)\hat{\rho}(0)\hat{U}(t, 0)^{-1} \quad (2.29)$$

mit dem Propagator

$$\hat{U}(t, 0) = \hat{T} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{\mathcal{H}}(t') dt' \right\}. \quad (2.30)$$

\hat{T} ist hier der Dyson-Zeitordnungsoperator, der angibt, in welcher Reihenfolge die Exponentialfunktionen zu lösen sind, wenn $\hat{\mathcal{H}}(t)$ nicht mit sich selbst zu verschiedenen Zeiten kommutiert.

Der Erwartungswert eines Operators ergibt sich damit als:

$$\langle \hat{A}(t) \rangle = \text{Tr} \{ \hat{A} \hat{\rho}(t) \}. \quad (2.31)$$

Im thermischen Gleichgewicht bei einer bestimmten Temperatur T ist der Dichteoperator des Spinsystems analog zur klassischen Boltzmannverteilung:

$$\hat{\rho}_{gl} = \frac{\exp \left(-\frac{\hat{\mathcal{H}}}{kT} \right)}{\text{Tr} \exp \left(-\frac{\hat{\mathcal{H}}}{kT} \right)}. \quad (2.32)$$

In den heutzutage in der NMR-Spektroskopie üblichen Feldern mit Feldstärken von mehreren Tesla ist die dominierende Wechselwirkung die Zeemanwechselwirkung mit $\hat{\mathcal{H}}_Z$, und es gilt:

$$\left\| \frac{\hat{\mathcal{H}}_Z}{kT} \right\| = \left\| \frac{\hbar \omega_0 \hat{I}_z}{kT} \right\| \ll 1. \quad (2.33)$$

Damit kann die sog. *Hochfeldnäherung* gemacht werden:

$$\hat{\rho}_{gl} \sim \hat{1} + \frac{\hbar \omega_0}{kT} \hat{I}_z. \quad (2.34)$$

Da $\hat{1}$ in den meisten Fällen ohne Bedeutung ist, kann der Dichteoperator somit als proportional zu \hat{I}_z betrachtet werden.

Für das vollständige System von Basisvektoren, in dem der Dichteoperator entwickelt wird, gibt es vielfältige Möglichkeiten. Die direkteste und am häufigsten benutzte basiert auf den Drehimpulsoperatoren $\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$. Damit lässt sich die Zeitentwicklung des Dichteoperators auf Rotationen in Unterräumen dieses Basissets zurückführen. So resultiert die Einstrahlung eines Radiofrequenzpulses in einer Rotation innerhalb des Unterraums $(\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z)$:

$$\hat{I}_\beta \xrightarrow{\phi \hat{I}_\alpha} \hat{I}_\beta \cos \phi + \hat{I}_\gamma \sin \phi, \quad (2.35)$$

wobei α, β, γ für x, y, z und zyklische Permutationen stehen. Unter dem heteronuklearen Dipoloperator kommt es dagegen zu Rotationen in Unterräumen, die Produkte von Einzelspinoperatoren involvieren:

$$\hat{I}_x \xrightarrow{\omega_D \tau 2 \hat{I}_z \hat{S}_z} \hat{I}_x \cos(\omega_D \tau) + 2 \hat{I}_y \hat{S}_z \sin(\omega_D \tau). \quad (2.36)$$

3 Grundlagen der Experimente und Simulationen

3.1 Statische Echo-Experimente an Quadrupolkernen

Die Verbreiterung durch die Quadrupolwechselwirkung resultiert i.a. in breiten Spektren, und damit kommt es zu Totzeitproblemen bei der Aufnahme. Durch die Einführung eines Echopulses wird das Signal nicht nur refokussiert, es wird auch um die Zeitdauer zwischen den beiden Pulsen in der Entwicklung verschoben. Damit vermeidet man die Totzeit nach einem Puls, die gerade bei breiten Spektren zu großen Linienformveränderungen und Basislinienproblemen führt.

Eine Übersicht über verschiedene Aspekte statischer Echo-Experimente an halbzahligen Quadrupolkernen findet sich z.B. in Ref. [40]. Erst in den letzten Jahren aber entstanden Arbeiten, die sich mit dem eher anwendungsorientierten Aspekt möglicher Linienformveränderungen in statischen Echo-Spektren halbzahliger Quadrupolkerne beschäftigen [48, 49]. Da dies für die vorliegende Arbeit von großer Relevanz hat, sollen die Ergebnisse beider Arbeiten kurz zusammengefasst werden: Bezeichnet man mit τ_1 die Zeit zwischen den beiden Echopulsen und mit τ_2 die Zeit zwischen dem zweiten Puls und dem Maximum des Echos, dann kann nur bei $\tau_2 = \tau_1$ im Pulver ein vollständig refokussiertes Echo entstehen. Nur Einzelquanten-Kohärenzen tragen dazu bei. Allerdings kann auch ein Antiecho entstehen bei $\tau_2 = -\tau_1$, oder es können sogar Nullquanten-Kohärenzen auftauchen bei $\tau_2 = 0$. Beide können sich dem eigentlichen Echo-Signal überlagern und so zu Linienformveränderungen führen. Das kann aber durch einen strikten Phasenzyklus vermieden werden, der über den Kohärenztransferweg $0 \rightarrow +1 \rightarrow 1$ führt. Auch die Beiträge von Satelliten können die Linienform verändern. Letzteres kann weitestgehend verhindert werden durch die Einführung eines selektiven Pulses mit

$$\nu_1^{sel} \approx \frac{\Delta}{I + \frac{1}{2}}, \quad (3.1)$$

wobei Δ die Linienbreite des Zentralübergangs bezeichnet. Das Maximum der Echointensität ergibt sich für $p_1 = \frac{\pi}{2}(I + \frac{1}{2})^{-1}$ und $p_2 = 2p_1$. Mit den beschriebenen Maßnahmen nähern sich die Echo-Linienformen weitestgehend der idealen Linienform an, und der Fit der statischen Echospektren ist zuverlässig.

3.2 Multi-Quantum MAS Spinning (MQMAS)-Experimente

Aus Abb. A.2 und Kap. 2.2.1 ist ersichtlich, dass im Normalfall im MAS-Spektrum eines Quadrupolkerns mit komplexen Linienformen zu rechnen ist. Bei Überlagerung mehrerer Resonanzen

zen kommt es deswegen zu Mehrdeutigkeiten im Fit. Das hat zur Entwicklung mehrerer NMR-Methoden für Quadrupolkerne geführt, die das Ausmitteln der anisotropen Quadrupolwechselwirkung zum Ziel haben. Alle diese Experimente finden unter Rotation statt. Daher empfiehlt es sich, nochmal Gl. (2.23) für die Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung zu betrachten und die Berechnung der geometrieabhängigen Tensor-Elemente V_{2q}^{LAB} ins Laborsystem mit Hilfe von Gl. (2.25). In Gl. (2.23) muss man Produkte $V_{2q}^{LAB}V_{2-q}^{LAB}$ von sphärischen Tensoren ausrechnen. Üblicherweise lassen sich solche Produkte erheblich vereinfachen, wenn sie mit Hilfe von Clebsch-Gordon-Koeffizienten ausgerechnet werden, deren Symmetrien ausgenutzt werden können. So erhält man dann für die Übergangsfrequenz eines symmetrischen Übergangs [50]:

$$\nu_{m,-m} = \frac{m\nu_Q^2}{9\nu_0} \sum_{k,n} \sum_i A^{2k}(I, m) B_{2n}^{2k}(\eta) \mathcal{D}_{2n,i}^{(2k)}(\alpha, \beta, \gamma) \mathcal{D}_{i,0}^{(k)}(\omega_r t, \theta, 0). \quad (3.2)$$

Die Koeffizienten $A^{2k}(I, m)$ und $B_{2n}^{2k}(\eta)$ finden sich in Ref. [50]. Geht man davon aus, dass die Rotationsfrequenz die statische Linienbreite bei weitem überschreitet, gelangt man zu folgender Darstellung [50]:

$$\begin{aligned} \nu_{m,-m} = \frac{m\nu_Q^2}{9\nu_0} & \left[A^0(I, m) B_0^0(\eta) + \left(B_0^2(\eta) d_{00}^{(2)}(\beta) + \right. \right. \\ & 2B_2^2(\eta) d_{20}^{(2)}(\beta) \cos(2\alpha) \Big) A^2(I, m) d_{00}^2(\theta) + \left(B_0^4(\eta) d_{00}^{(4)}(\beta) + \right. \\ & \left. 2B_2^4(\eta) d_{20}^{(4)}(\beta) \cos(2\alpha) + 2B_4^4(\eta) d_{40}^{(4)}(\beta) \cos(4\alpha) \right) A^4(I, m) d_{00}^{(4)}(\theta) \Big] \end{aligned} \quad (3.3)$$

Da $d_{00}^{(2)}(\theta)$ und $d_{00}^{(4)}(\theta)$ nicht gleichzeitig einen Nulldurchgang haben (vgl. auch Abb. A.1), folgt sofort, dass die anisotrope Quadrupolwechselwirkung im Gegensatz zu allen in Kap. 2.1.2 besprochenen Wechselwirkungen, die nur in erster Ordnung zu berücksichtigen sind, nicht bei Rotation unter einem bestimmten Winkel ausgemittelt werden kann.

Die Multi-Quantum Magic Angle Spinning (MQMAS)-Methode, eine vergleichsweise neue Technik, benutzt daher folgenden Ansatz: Frydman und Harwood bemerkten, dass sich die Koeffizienten $A^k(I, m)$ in Gl. (3.3) für verschiedene Übergänge $\nu_{m,-m}$ unterscheiden. Sie schlugen vor, den anisotropen Anteil zweiter Ordnung zu refokussieren, indem man den Hamiltonoperator unter p -Quanten-Kohärenzen während der indirekten Entwicklungszeit entwickelt und unter Wahl eines geeigneten Kohärenztransferwegs diese Entwicklung unter einer Einquantenkohärenz refokussiert [12]. So entsteht ein Echo bei

$$t_2 = R(I, p)t_1 = \frac{A^4(I, m = \frac{p}{2})}{A^4(I, m = \frac{1}{2})} t_1. \quad (3.4)$$

Der anisotrope Anteil erster Ordnung wird dabei durch MAS ausgemittelt. Die meist-benutzte Variante des MQMAS-Experimentes ist eine Pulssequenz, die gegenüber der ursprünglichen 2-Pulssequenz um einen z-Filter erweitert ist und einen spiegelsymmetrischen Kohärenztransferweg aufweist (Abb. 3.1). Damit wird ein phasenreines Spektrum erzielt [51].

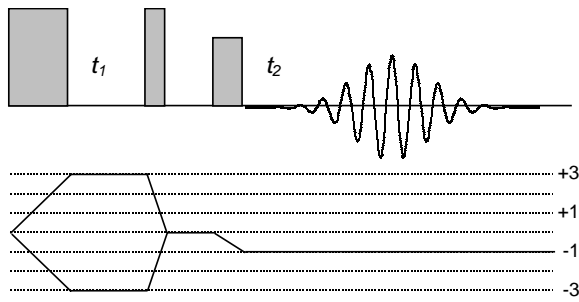


Abbildung 3.1: Kohärenztransferweg für ein z-Filter-MQMAS-Experiment mit $|p|=3$.

Durch das rauslaufende Echo verläuft eine Resonanz im fouriertransformierten Spektrum entlang einer Geraden mit Steigung $R(I, p)$. Normalerweise werden die MQMAS-Spektren mit dem Verhältnis R gesichert, damit die Resonanzen wieder parallel zur anisotropen f_2 -Achse verlaufen. Leider gibt es keine einheitliche Scherkonvention, was zur Folge hat, dass die isotrope Achse bei unterschiedlichen Autoren verschieden skaliert wird. In dieser Arbeit wurde das von der Firma BRUKER zur Verfügung gestellte Automationsprogramm „xfshear“ zum Scheren benutzt. Damit ergibt sich $\nu_{iso} = \nu_1 + R\nu_2$, und die Skalierung der isotropen Achse erfolgt mit der scheinbaren Larmorfrequenz $(R - p)\nu_0$ (vgl. Diskussion in [52]).

Die folgenden Ausführungen gelten ausschließlich für diese Scherkonvention: Bildet man die Summenprojektionen einer Resonanz in einem MQMAS-Spektrum auf beide Achsen, so gilt für die Lage der Schwerpunkte der Summenprojektionen [52]:

$$\delta_{MAS} = \delta_{iso} - \frac{3 \cdot 10^6}{10} \frac{[4I(I+1) - 3]}{[4I(2I-1)]^2} \frac{P_Q^2}{\nu_0^2} \quad (3.5)$$

$$\delta_{MQMAS} = \delta_{iso} + \frac{3 \cdot 10^6}{17} \frac{[4I(I+1) - 3]}{[4I(2I-1)]^2} \frac{P_Q^2}{\nu_0^2}. \quad (3.6)$$

δ_{MQMAS} ist hier scheinbar unabhängig von der Kohärenzordnung p , da letztere nur in der scheinbaren Larmorfrequenz für die indirekte Dimension steckt.

Bei Betrachtung der beiden Gleichungen (3.5) und (3.6) erkennt man folgendes: Bei vernachlässigbar kleiner Quadrupolwechselwirkung liegt eine Resonanz im gesicherten Spektrum direkt auf der sog. *Chemischen Verschiebungsachse (CV-Achse)*, die die Steigung 1 unabhängig von I und p hat. Bei größerer Quadrupolwechselwirkung ist eine Resonanz dann von dieser CV-Achse verschoben mit der sog. quadrupol-induzierten Verschiebung. Die Richtung dieser Verschiebung ist entlang der sog. *Quadrupol-induzierten Verschiebungsachse (QIV-Achse)*, die die Steigung $-\frac{10}{17}$ hat. Weisen Resonanzen Verteilungen in NMR-Parametern auf, ergeben sich damit sehr wichtige Konsequenzen: Resonanzen, die eine reine Verteilung von isotroper chemischer Verschiebung aufweisen, verlaufen entlang der CV-Achse, bei reiner Verteilung von Quadrupolparameter entlang der QIV-Achse. Sind die Verteilungen der NMR-Parameter vernachlässigbar, dann verläuft die Resonanz parallel zur anisotropen Achse. Das ist schematisch in Abb. 3.2 dargestellt. Man kann also beide Verteilungen voneinander trennen, und besitzt somit einen Zugang, den Linienverbreiterungsmechanismus einer Resonanz bei Messung in zwei verschiedenen B_0 -Feldern aufzuklären, da

die Chemische Verschiebung und die Quadrupolwechselwirkung unterschiedlich von B_0 abhängig sind.

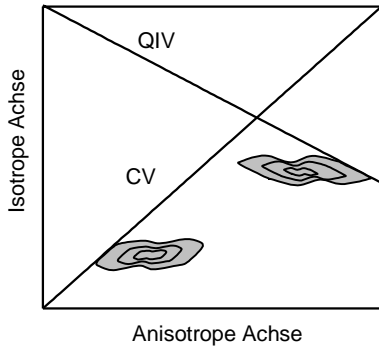


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung eines MQMAS-Spektrums mit den CV- und QIV-Achsen.

Gegenüber der DOR [10] und der DAS-Technik [11], zwei anderen Methoden zur Hochauflösung an Quadrupolkernen, hat die MQMAS-Technik zum Vorteil, dass mit einem kommerziellen MAS-Probenkopf gearbeitet werden kann. Der Umgang mit Multiquantenkohärenzen führt allerdings auch zu einem Nachteil gegenüber allen anderen Methoden zur Hochauflösung: Die Anregungs- bzw. Konversionseffizienz von Multiquantenkohärenzen nimmt stark ab mit steigender Quadrupolwechselwirkung [53]. Daher entstanden schon bald nach Bekanntwerden des MQMAS-Experimentes Varianten, die durch verschiedene Techniken diese Effizienzen verbessern [54, 55, 56]. In dieser Arbeit fanden solche Varianten keine Anwendung, da sie entweder am Spektrometer in Jena nicht realisierbar waren oder einen hohen Rechenaufwand als Vorbereitung erforderten, der nicht gerechtfertigt schien. Sofern das spektrale Fenster ausreicht, kann aber eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses dadurch erzielt werden, dass man in der indirekten Dimension rotorsynchron aufnimmt [57].

3.3 Doppelquanten-NMR (DQ NMR)-Experimente

Einer der Wege, um Verknüpfungen zweier Struktureinheiten nachzuweisen, die beide die gleiche Kernsorte enthalten, ist die Doppelquanten-NMR-Technik. In dieser Arbeit wurde die BABA-Sequenz benutzt [58], da sie die Pulssequenz beinhaltet, die sich am besten und mit der größten Effizienz an den beiden Jenaer Spektrometern realisieren lässt. Der Name ist zurückzuführen auf die Tatsache, dass jeweils zwei $\frac{\pi}{2}$ -Pulse „Rücken an Rücken“ (back-to-back) zueinander stehen (Abb. 3.3).

Greift man sich das erste Element des Doppelquantenfilters heraus, d.h. die vier Pulse, die die erste Rotorperiode ausmachen, dann erhält man für die Zeitentwicklung des Dichteoperators (vgl. dazu auch Kap. 2.3)

$$\hat{\rho}(t_r) = \hat{P}_{-y} \hat{U} \left(t_r, \frac{t_r}{2} \right) \hat{P}_y \hat{P}_{-x} \hat{U} \left(\frac{t_r}{2}, 0 \right) \hat{P}_x \hat{\rho}(0) \hat{P}_x^{-1} \hat{U}^{-1} \left(\frac{t_r}{2}, 0 \right) \hat{P}_{-x}^{-1} \hat{P}_y^{-1} \hat{U}^{-1} \left(t_r, \frac{t_r}{2} \right) \hat{P}_{-y}^{-1} \quad (3.7)$$

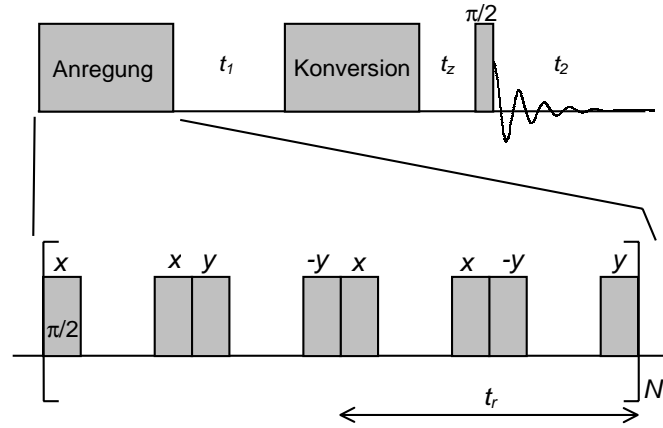


Abbildung 3.3: Doppelquantenfilter nach dem BABA-Prinzip. Alle Pulse sind $\frac{\pi}{2}$ -Pulse. Die Zeit t_z zeigt einen z-Filter an.

mit den Operatoren für die Pulse

$$\hat{P}_\mu = \exp\left(i\frac{\pi}{2}\hat{I}_\mu\right) \quad (3.8)$$

und dem Operator für die freie Entwicklungszeit

$$\hat{U}(t_2, t_1) = \hat{T} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} \hat{\mathcal{H}}(t) dt\right). \quad (3.9)$$

Unter der Annahme der schnellen Rotation kann man für die Zeitentwicklung des Dichteoperators innerhalb einer Rotorperiode auch schreiben:

$$\hat{\rho}(t_r) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}}^{(0)} t_r\right) \hat{\rho}(0) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}}^{(0)} t_r\right), \quad (3.10)$$

wobei $\hat{\mathcal{H}}^{(0)}$ den Average-Hamiltonoperator nullter Ordnung bezeichnet [36]. Mit Gl. (3.9) kann man Gl. (3.7) umformen:

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(t_r) = & \hat{T} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{\frac{t_r}{2}}^{t_r} \hat{P}_{-y} \hat{\mathcal{H}}(t) \hat{P}_y dt\right) \hat{T} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^{\frac{t_r}{2}} \hat{P}_{-x} \hat{\mathcal{H}}(t) \hat{P}_x dt\right) \hat{\rho}(0) \\ & \times \hat{T} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_0^{\frac{t_r}{2}} \hat{P}_{-x} \hat{\mathcal{H}}(t) \hat{P}_x dt\right) \hat{T} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_{\frac{t_r}{2}}^{t_r} \hat{P}_{-y} \hat{\mathcal{H}}(t) \hat{P}_y dt\right). \end{aligned} \quad (3.11)$$

Mithilfe dieser Gleichung kann man jetzt den Average-Hamiltonoperator ausrechnen und erhält neben den Termen für die chemische Verschiebung als effektiven Dipoloperator:

$$\hat{\mathcal{H}}_{DQ} = 3\sqrt{2} \sum_{i>j} D^{ij} \sin(2\beta^{ij}) \sin(\gamma_I^{ij}) (\hat{I}_+^i \hat{I}_+^j + \hat{I}_-^i \hat{I}_-^j), \quad (3.12)$$

wobei $D^{ij} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma^2 \hbar}{2\pi r_{ij}^3}$ die Dipolkopplungskonstante angibt und über die Beiträge der verschiedenen Kernspins I_i summiert wird. Die Eulerwinkel $\alpha^{ij}, \beta^{ij}, \gamma^{ij}$ verbinden das Hauptachsensystem des Dipoltensors der einzelnen Kristallite mit dem Rotorsystem.

Wie in Gl. (3.12) ersichtlich, bleibt unter dem Doppelquantenfilter als effektiver Dipoloperator nur noch der sog. „Flop-flop-Operator“ übrig, der eine Doppelquantenkohärenz beschreibt. Damit kann man Verknüpfungen zweier Struktur-Bausteine mit dem gleichen Zentralatom nachweisen.

3.4 Doppelresonante NMR-Experimente

3.4.1 Rotational Echo Double Resonance (REDOR)-Experimente

Die heteronukleare Dipolwechselwirkung eignet sich wegen ihrer funktionellen Abhängigkeit gut dazu, die Abstände zwischen zwei verschiedenen Kernsorten zu ermitteln. Eines der bewährtesten Experimente dafür ist das Rotational Echo Double Resonance (REDOR)-Experiment [19, 59].

Im folgenden wird die Herleitung für den Spin- $\frac{1}{2}$ -Fall gegeben: Wie in Gl. (2.5) bereits gezeigt, ist der Hamiltonoperator der heteronuklearen Dipolwechselwirkung gegeben durch:

$$\hat{\mathcal{H}}_D = \hbar\omega_D 2\hat{I}_z\hat{S}_z, \quad (3.13)$$

wobei für die dipolaren Frequenzen im statischen Fall gilt:

$$\omega_D = \pm\pi D(3\cos^2\psi - 1) \quad (3.14)$$

mit der dipolaren Kopplung

$$D = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I\gamma_S\hbar}{2\pi r_{IS}^3}. \quad (3.15)$$

Wenn man ω_D kennt, kann man den Abstand r errechnen. Rotiert man unter dem Magischen Winkel, werden die dipolaren Frequenzen zeitabhängig und ergeben sich als [60]:

$$\omega_D(\alpha, \beta, t) = \pm\pi D \left[\sin^2\beta \cos 2(\alpha + \omega_r t) - \sqrt{2} \sin 2\beta \cos(\alpha + \omega_r t) \right]. \quad (3.16)$$

Hier sind die Eulerwinkel α und β die Winkel, die die Lage des internuklearen Vektors im Rotor-system angeben, und ω_r ist die Kreisfrequenz des Rotors. Bei Mittelung über eine Rotorperiode werden die dipolaren Frequenzen zu Null. Um die dipolare Wechselwirkung ausnutzen zu können und gleichzeitig den Vorteil der hohen Auflösung unter MAS zu behalten, muss die dipolare Wechselwirkung durch einen Trick wiedereingekoppelt werden: Für den Spin S , der beobachtet wird, wird ein einfaches Echo durchgeführt, während auf den I -Spin π -Pulse während der Echozeit eingestrahlt werden (Abb. 3.4). Die Einstrahlung eines π -Pulses während einer Rotorperiode dreht das Vorzeichen der dipolaren Frequenzen um und verhindert damit die Ausmittlung der Dipolwechselwirkung in dieser Rotorperiode. Damit sich dieser Effekt aufakkumuliert, wird ein zweiter Puls mit Abstand $t = \frac{t_r}{2}$ in der gleichen Rotorperiode eingestrahlt. Über eine Rotorperiode gemittelt

ergibt sich damit folgende Phase unter Einwirkung der dipolaren Wechselwirkung [60, 61]:

$$\Delta\phi = \int_0^{t_1} \omega_D(\alpha, \beta, t) dt - \int_{t_1}^{t_1 + \frac{t_r}{2}} \omega_D(\alpha, \beta, t) dt + \int_{t_1 + \frac{t_r}{2}}^{t_r} \omega_D(\alpha, \beta, t) dt \quad (3.17)$$

$$= \mp 4\sqrt{2}Dt_r \sin \beta \cos \beta \sin \left(\alpha + \frac{2\pi t_1}{t_r} \right). \quad (3.18)$$

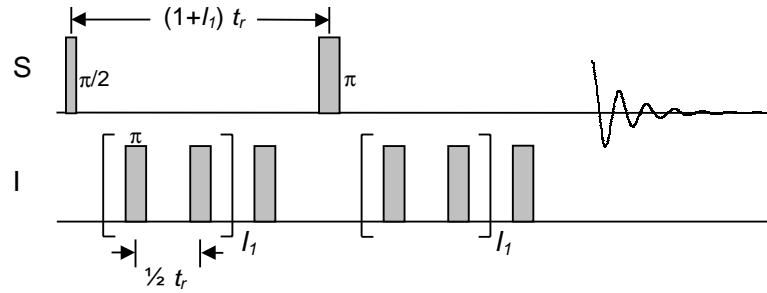


Abbildung 3.4: Pulssequenz für ein REDOR-Experiment. N (vgl. Text) ergibt sich als $N = 2(l_1 + 1)$.

Wenn die Pulse jeweils auf der Hälfte und dem Ganzen einer Rotorperiode eingestrahlt werden, was üblicherweise der Fall ist (vgl. auch Abb. 3.4), dann ergibt sich für die aufakkumulierte Phase nach N Rotorperioden:

$$\Delta\phi_N = \pm 4\sqrt{2}NDt_r \sin \beta \cos \beta \sin \alpha. \quad (3.19)$$

Die Zeitentwicklung des Dichteoperators sieht damit wie folgt aus:

$$\hat{\rho}(Nt_r) = \hat{S}_x \cos(\Delta\phi_N) + 2\hat{S}_y \hat{I}_z \sin(\Delta\phi_N). \quad (3.20)$$

Hier wurde Gl. (2.36) verwendet. Bei Detektion in x -Richtung ist das Signal für eine bestimmte Orientierung proportional zu $\cos(\Delta\phi_N)$.

REDOR ist eine Differenzmethode, d.h. die dipolaren Frequenzen werden ermittelt durch den Vergleich der Intensitäten mit und ohne Einstrahlung der Pulse auf dem I -Spin (*dephasiertes* bzw. *nicht-dephasiertes* Spektrum). Das hat den Vorteil, dass viele Effekte wie z.B. die Spin-Spin-Relaxation keine Rolle spielen. Das normierte REDOR-Differenz-Signal ergibt sich durch Mittelung von $\Delta\phi_N$ in Gl. (3.19) als:

$$\frac{\Delta S}{S_0} = 1 - \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi \sin \beta d\beta \cos(\Delta\phi_N). \quad (3.21)$$

Die Berechnung des Integrals über $\cos(\Delta\phi_N)$ ist allerdings eine herausfordernde Sache, wenn der Spin I mit mehreren Spins S wechselwirkt, d.h. wenn ein Mehrspinsystem vorliegt. Hier soll nur die analytische Formel von Mueller wiedergegeben werden, der für den Fall zweier dipolar gekoppelter Spin- $\frac{1}{2}$ -Kerne die Berechnung der REDOR-Kurve auf Besselfunktionen J_m zurückführt [61]. Damit erhält man:

$$\frac{\Delta S}{S_0} = 1 - [J_0(\sqrt{2}NDt_r)]^2 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{16k^2 - 1} [J_k(\sqrt{2}NDt_r)]^2. \quad (3.22)$$

Die anfängliche Entwicklung der REDOR-Kurve lässt sich in erster Ordnung mit einer parabolischen Näherung beschreiben [61]:

$$\frac{\Delta S}{S_0} = \frac{16}{15} (N D t_r)^2. \quad (3.23)$$

Hat man ein Mehrspinsystem vorliegen, ist die REDOR-Kurve abhängig von der Lage der einzelnen Dipolensoren zueinander. Allerdings gilt, dass die Kurve für $0 \leq \frac{\Delta S}{S_0} \leq 0,2 \dots 0,3$ näherungsweise geometrieunabhängig ist [62]. Die Näherung hat eine Form, die analog zu Gl. (3.23) für den Zweispinfall ist:

$$\frac{\Delta S}{S_0} = \frac{16}{15} (N t_r)^2 \sum_i D_i^2 \quad (3.24)$$

$$= \frac{4}{3\pi^2} (N t_r)^2 M_2. \quad (3.25)$$

M_2 gibt dabei das *zweite Moment* an.

Eine Kombination mit der MQMAS-Technik erlaubt höhere Auflösung für das REDOR-Experiment an Quadrupolkernen. Der sich ergebende Nachteil ist die erforderliche Zeitdauer, da für einen einzelnen Punkt auf der REDOR-Kurve jeweils zwei zweidimensionale Experimente durchgeführt werden müssen. Es gibt hier zwei Varianten: einmal erfolgt die Wiedereinkopplung der Dipolwechselwirkung während der t_1 -Zeit (MQ- t_1 -REDOR [63]), zum anderen während der t_2 -Zeit (MQ- t_2 -REDOR [64]). Bei der MQ- t_1 -REDOR-Version ergeben sich die p -fachen dipolaren Frequenzen wie bei der MQ- t_2 -REDOR-Version, da bei ersterer die Wiedereinkopplung der Dipolwechselwirkung unter einer p -Quantenkohärenz geschieht. Das MQ- t_2 -REDOR-Experiment wurde wie in Abb. 3.5 dargestellt vorgeschlagen.

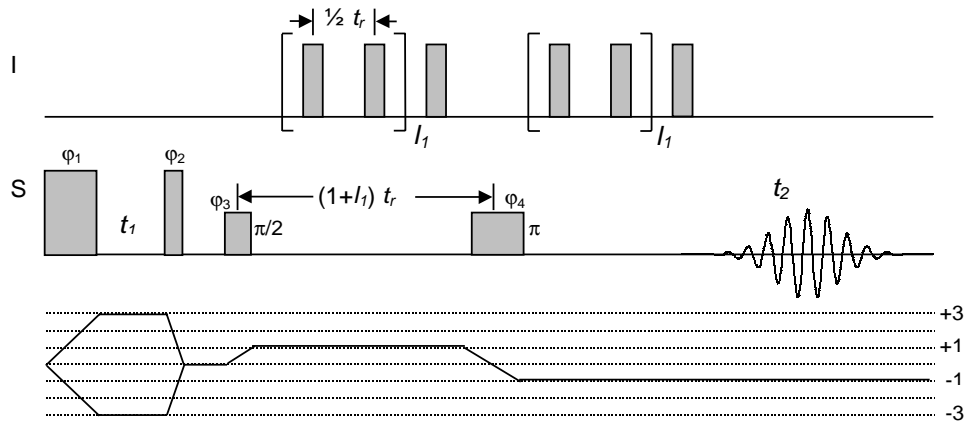


Abbildung 3.5: Pulssequenz für ein MQ- t_2 -REDOR-Experiment mit $p = 3$ nach Ref. [64].

3.4.2 Kreuzpolarisation (CP) bei Quadrupolkernen

Um den Rahmen der Arbeit nicht zu sprengen, sollen hier ausschließlich Besonderheiten Erwähnung finden, die nur für die Kreuzpolarisation (CP) und das Heteronukleare Korrelationsexperi-

ment (HETCOR) bei Quadrupolkernen relevant sind. Für die Theorie, die die Kreuzpolarisation und das HETCOR-Experiment im allgemeinen Fall beschreibt, wird auf Ref. [36, 37] verwiesen.

Spinlockexperimente bei Quadrupolkernen

Bereits das Spinlock-Verhalten von Quadrupolkernen bei Rotation unter dem Magischen Winkel ist komplexer als das Spinlock-Verhalten von Spin- $\frac{1}{2}$ -Kernen [21]. Das resultiert im wesentlichen aus der zeitlichen Abhängigkeit der Quadrupolfrequenz. Mit Hilfe des *Adiabatizitätsparameters*

$$\alpha = \frac{\nu_1^2}{\nu_Q \nu_r} \quad (3.26)$$

kann man drei verschiedene Bereiche unterscheiden [21]:

1. $\alpha \gg 1$ (sog. adiabatischer Bereich): Bei Spinlockpulsdauern von einem Vielfachen von $\frac{1}{2}t_r$ bzw. t_r treten lokale Maxima auf. Auf diesen Maxima ist effizienter Spinlock möglich.
2. $\alpha \ll 1$ (sog. plötzlicher Bereich): Effizienter Spinlock möglich.
3. $\alpha \approx 1$: Keine akzeptable Spinlockeffizienz erreichbar.

Eine ausführlichere Betrachtung, die auch Effekte der Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung berücksichtigt, findet sich in Ref. [23]. Hier wird der plötzliche Bereich $\alpha \ll 1$ genauer untersucht; eine Untersuchung des adiabatischen Bereichs empfiehlt sich nicht, da er im Normalfall nicht realisierbar ist. Damit muss man mit kleinem ν_1 und großem ν_r arbeiten, um große Spinlockeffizienz zu erreichen. Aber auch im plötzlichen Bereich führen nicht alle ν_1 -Feldstärken zu effizientem Spinlock, sondern es treten sog. *Rotationsresonanzen* auf, die eine erhebliche Verschlechterung des Spinlock zur Folge haben [23]. Diese Resonanzen erscheinen bei

$$\left(S + \frac{1}{2}\right) \nu_1^S = 2N\nu_r, \quad (3.27)$$

wenn nur die Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung eine Rolle spielt, und bei

$$\left(S + \frac{1}{2}\right) \nu_1^S = N\nu_r, \quad (3.28)$$

wenn auch die Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung berücksichtigt werden muss. Betrachtet man sich das Spinlockverhalten einer bestimmten Orientierung, sieht man, dass die Spinlockeffizienz als Funktion der Spinlockpulslänge oszilliert. Die Oszillationsfrequenz unterscheidet sich allerdings für verschiedene Orientierungen, so dass es im Pulvermittel zu einer Interferenz aller entstehenden Oszillationen kommt und damit zu einem schnellen Abfall der Spinlockintensität. Die Wahl von ν_1 muss also sorgfältig durchgeführt werden.

Kreuzpolarisation von bzw. auf Quadrupolkerne

Wie von mehreren Autoren schon frühzeitig hingewiesen, gilt für den Hartmann-Hahn-Match zwischen einem Spin- $\frac{1}{2}$ -Kern I und einem Quadrupolkern S (z.B. [65]):

$$\nu_{nut}^S = \nu_1^I, \quad (3.29)$$

wobei ν_{nut}^S die Nutationsfrequenz des Quadrupolkerns bezeichnet, auf deren Bedeutung in Kap. 2.2.3 bereits eingegangen wurde. Im Fall von schneller MAS mit $\nu_r > D^{IS}$ ergeben sich für den Hartmann-Hahn-Match damit die folgenden Bedingungen:

$$\nu_1^S = \nu_1^I + n\nu_r \quad \nu_Q \ll \nu_1^S \quad (3.30)$$

$$\left(S + \frac{1}{2}\right) \nu_1^S = \nu_1^I + n\nu_r \quad \nu_Q \gg \nu_1^S, \quad (3.31)$$

wobei $n = \pm 1$ oder $n = \pm 2$ gelten kann (das Zentralband mit $n = 0$ wird erst bei langen Kontaktzeiten sichtbar).

Nach dieser Bedingung würden Seitenbänder mit negativem n rein rechnerisch bei negativer ν_1 -Feldstärke auftauchen, in der Praxis werden sie in den positiven Bereich mit negativer Intensität gefaltet. Folgerichtig wird in Ref. [23] darauf hingewiesen, dass ν_1 und ν_r so gewählt sein sollten, dass sich nicht alle Seitenbänder destruktiv überlagern.

Wie in Kap. 2.2.3 bereits erwähnt, durchlaufen Nutationsfrequenzen einzelner Kristallit-Orientierungen bei Rotation unter dem Magischen Winkel verschiedene Bereiche. Daraus folgt, dass sich für verschiedene Kristallit-Orientierungen während einer Rotationsperiode unterschiedliche Bedingungen für einen optimalen Hartmann-Hahn-Match ergeben können, die nicht gleichzeitig erfüllt sein können. Damit kann es zu Linienformveränderungen des CP-Spektrums im Vergleich zur Linienform des MAS-Spektrums kommen. Diese Linienformveränderungen überlagern sich den Veränderungen, die sich bereits auf den Spinlock zurückzuführen lassen [66]: Der Adiabazitätsparameter, der als Kriterium für den Mechanismus zum Spinlock dient, ist ja von ν_Q abhängig, das unter MAS-Bedingungen für jede einzelne Orientierung einen bestimmten Wertebereich während einer Rotorperiode durchläuft. Fällt dieser Wertebereich in den Bereich von α , in dem kein effizienter Spinlock möglich ist, wird das Signal der entsprechenden Orientierung in der Linienform fehlen. Da die Ursachen für die Linienformveränderungen inhärent bei Rotation unter dem Magischen Winkel sind, muss bei möglichen Missinterpretationen versucht werden, die Linienform zu optimieren.

3.5 ^{17}O Quadrupolkopplungskonstante und Bindung

Als Folge des Zusammenhangs zwischen Quadrupolwechselwirkung und der Elektronenumgebung des Kerns entsteht auch ein Zusammenhang zwischen Quadrupolwechselwirkung und Struk-

tur-Parametern wie z.B. der Bindungsstärke. Schon in den 80er Jahren wurde eine empirische Korrelation zwischen der Größe der ^{17}O Quadrupolkopplungskonstante und dem ionischen Charakter der Bindung des Sauerstoffs zu seinen Nachbaratomen bzw. -ionen entdeckt [67]. Sie besagt, dass die Quadrupolkopplungskonstante mit zunehmender mittlerer Ionizität $I(\%)$ der beiden Bindungen an Sauerstoff abnimmt:

$$C_Q = -0,203I(\%) + 14,78, \quad (3.32)$$

wobei sich $I(\%)$ wie folgt aus den Pauling'schen Elektronegativitäten $EN(i)$ der Bindungspartner ergibt:

$$I(\%) = 100 \frac{EN(O) - EN(M)}{EN(O)}. \quad (3.33)$$

Im Falle zweier verschiedener Bindungspartner M des Sauerstoffs benutzt man das arithmetische Mittel über beide Bindungen. Mit Gl. (3.32) lässt sich z.B. sofort feststellen, dass Trennstellensauerstoffe gegenüber Brückensauerstoffen eine niedrigere Quadrupolkopplungskonstante besitzen müssen, da bei ihnen eine der mehr kovalenten Bindungen durch eine Bindung mit mehr ionischem Anteil ersetzt worden ist.

Die Größe der Quadrupolkopplungskonstante kann bei bekannten Bindungspartnern mit Hilfe von Gl. (3.32) abgeschätzt werden. Allerdings muss man hier im Kopf behalten, dass auch noch andere Faktoren neben dem Charakter der Bindungspartner für die Quadrupolkopplungskonstante eine Rolle spielen [68] (s. Kap. 3.6).

3.6 Brückenwinkelbestimmung

Eines der zentralen Themen bei der Strukturaufklärung in Gläsern ist die Bestimmung der Brückenwinkel bzw. deren Verteilung. Trotz des großen Interesses gibt es bisher aber nur Erkenntnisse für die Brückenwinkel Si-O-Si in silicathaltigen Systemen. Hier hat man sowohl experimentell [13, 69, 14] als auch theoretisch [69] Abhängigkeiten zwischen dem Bindungswinkel und der sp-Hybridisierung des Sauerstoffs gefunden. Das führt zu Korrelationen zwischen dem Winkel und NMR-Parametern wie der ^{29}Si isotropen chemischen Verschiebung und den ^{17}O Quadrupolparametern.

Dass die ^{17}O Quadrupolkopplungskonstante auch in nicht-silicathaltigen Systemen Zusammenhänge mit der Größe des Brückenwinkels aufweist, wurde mit ab initio Rechnungen bestätigt [68]: In dieser Arbeit, die Brückenwinkel M-O-M mit gleichen Bindungspartnern M in Modellclustern untersucht, wurde nachgewiesen, dass der Bindungscharakter nicht der einzige Faktor ist, der die Größe von C_Q bestimmt. M sind hierbei kovalent gebundene Atome. Man fand zusätzlich eine Abhängigkeit von der Größe des Bindungswinkels Ω und vom Abstand der Bindungspartner. Damit ergab sich folgende Formel für C_Q :

$$C_Q(\Omega, d(\text{M} - \text{O}), Z) \approx a(d(\text{M} - \text{O}), Z) \left(\frac{1}{2} + \frac{\cos \Omega}{\cos \Omega - 1} \right)^\alpha, \quad (3.34)$$

wobei die Funktion $a(d(\text{M} - \text{O}), Z)$ in erster Näherung linear sowohl im Abstand der Bindungspartner $d(\text{M} - \text{O})$ als auch in der Kernladungszahl Z von M ist. In phosphathaltigen Systemen wird die Sache dadurch erschwert, dass keine reine σ -Bindung mehr vorliegt.

Ein vollkommen anderer Zugang für Brückenwinkel M-O-M ergibt sich mit Hilfe der Gruppentheorie. Durch die Symmetrie des Problems leitet Sternberg einen einfachen Zusammenhang zur Quadrupolasymmetrie her [70]:

$$\cos(\theta_{\text{M-O-M}}) = \frac{1}{3} \left(1 - \frac{4}{1 + \eta_Q} \right) \quad 109,47^\circ < \theta_{\text{M-O-M}} < 180^\circ. \quad (3.35)$$

Mit dieser Korrelation lässt sich durch eine Messung der ^{17}O Quadrupolasymmetrie der Brückenwinkel bis etwa 140° genau voraussagen.

3.7 Simulation und Fit von NMR-Spektren

Im Rahmen dieser Arbeit erwies es sich oft als sinnvoll, vor dem Durchführen von Experimenten ihren theoretischen Nutzen mit Simulationen zu überprüfen. Oftmals war es auch nötig, Ergebnisse im Nachhinein nochmals nachzuvollziehen, um Beeinflussungen auf die Linienform zu verstehen. Dabei müssen auch Effekte wie endliche Pulslängen berücksichtigt werden. Zu diesem Zweck sind normale Fitprogramme wie z.B. die DMFit-Software [71] nicht von Nutzen, da sie keine Linienformveränderungen berücksichtigen, welche aus verschiedenen experimentellen Gründen eintreten können. Als häufigstes Mittel wurde in dieser Arbeit die SIMPSON-Software („SIMulation Package for SOLid-state NMR spectroscopy“) [72] eingesetzt, die als Freeware erhältlich ist. SIMPSON beruht auf der numerischen Auswertung der Liouville-Bewegungsgleichung des Dichteoperators (Gl. (2.28)). Dabei wird das Integral in der formalen Lösung $\hat{U}(t, 0)$ (Gl. (2.30)) genähert durch das zeitgeordnete Produkt

$$\hat{U}(t, 0) = \prod_{j=0}^{n-1} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}}(j\Delta t) \Delta t \right\}, \quad (3.36)$$

in dem n die Anzahl der infinitesimalen Zeitschritte Δt bezeichnet, für deren Länge der Hamiltonoperator als zeitunabhängig betrachtet werden kann. Dabei gilt $t = n\Delta t$.

Durch seinen Ansatz ist SIMPSON universell anwendbar, hat aber durch diese Flexibilität gegenüber analytischen Verfahren den Nachteil, dass die Dauer der Simulation sehr in die Länge gehen kann. Diese hängt wiederum von mehreren Faktoren ab: Erstens davon, ob eine rotorsynchrone Aufnahme reicht, zweitens davon, wie viele Propagatoren einzeln für ein Experiment berechnet werden müssen und drittens von der Größe der Dichtematrix. Der letzte Punkt erwies sich oftmals als ein Argument gegen die Simulation als Vorstufe eines Experiments, da in manchen Fällen das Experiment schneller durchführbar war als die Simulation. Hier sei als Beispiel das ^{17}O - $\{^{31}\text{P}\}$ REDOR-Experiment genannt.

Bei Gastaufhalten an der Universität in Lille konnten einige Simulationen mit der PULSAR-Software [73] wesentlich schneller als mit SIMPSON ausgeführt werden. PULSAR hat prinzipiell den gleichen Ansatz wie SIMPSON, besitzt aber die Möglichkeit, die Zeitdauer durch Benutzung analytischer Formeln und bereits im voraus berechneter Daten zu reduzieren. Beide Programme können die Effekte realer Pulse und die Auswahl selektiver Kohärenztransferwege berücksichtigen.

Zum Fitten von Spektren wurde das ebenfalls als Freeware erhältliche Fitprogramm DMFit [71] benutzt in der jeweils zur Zeit der Durchführung des Fits aktuellen Version. Verteilungsfunktionen konnten damit nicht berücksichtigt werden. Da in allen für diese Arbeit vorliegenden Fällen die Verteilung von chemischen Verschiebungen die dominierende Verteilung ist, wurde es als ausreichend angesehen, mit einer Gaussverbreiterung der Resonanzen zu arbeiten.

4 ^{17}O NMR-Spektroskopie in Phosphat- und Borophosphatgläsern

4.1 Natriumphosphatgläser

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier mit ^{17}O angereicherte Phosphatgläser untersucht, deren nominelle Zusammensetzungen in Tab. 4.1 aufgeführt sind. Die tatsächliche Zusammensetzung wurde aus den ^{31}P MAS-Spektren bestimmt und kann ebenfalls Tab. 4.1 entnommen werden. Details zur Bestimmung der tatsächlichen Zusammensetzung aus den ^{31}P MAS-Spektren finden sich in Ref. [74], ebenso wie Einzelheiten zum Nachweis, dass die Phosphatgläser nicht hydrolysiert sind. Die Beschreibung der Synthese kann im Anhang (Kap. A.4) nachgelesen werden.

Glasname	nominelle Zusammensetzung	tatsächliche Zusammensetzung
NaP45	$45\text{Na}_2\text{O} \cdot 55\text{P}_2\text{O}_5$	$46,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 53,5\text{P}_2\text{O}_5$
NaP50	$50\text{Na}_2\text{O} \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$	$51,7\text{Na}_2\text{O} \cdot 48,3\text{P}_2\text{O}_5$
NaP55	$55\text{Na}_2\text{O} \cdot 45\text{P}_2\text{O}_5$	$56,3\text{Na}_2\text{O} \cdot 43,7\text{P}_2\text{O}_5$
NaP63	$62,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 37,5\text{P}_2\text{O}_5$	$62,8\text{Na}_2\text{O} \cdot 37,2\text{P}_2\text{O}_5$

Tabelle 4.1: Glasbezeichnungen und Zusammensetzungen

4.1.1 Einführung zu Phosphatgläsern

Der kleinste strukturelle Baustein der Phosphatgläser ist das PO_4 -Tetraeder [1]. Da Phosphor fünfwertig ist, sind in reinem P_2O_5 -Glas die PO_4 -Tetraeder nur über drei Ecken miteinander verknüpft, d.h. nur drei Sauerstoffatome des Tetraeders sind an ein weiteres Phosphoratom gebunden, während das vierte Sauerstoffatom eine Doppelbindung aufweist. Gibt man nun ein Netzwerkwandleroxid wie z.B. Na_2O zu P_2O_5 -Glas zu, entstehen PO_4 -Tetraeder, bei denen eine der Brücken zu einer weiteren Phosphatgruppe gesprengt ist, um Platz für das Na^+ -Ion zu machen. Auf diese Art erhält man zwei verschiedene Arten von Sauerstoffatomen am PO_4 -Tetraeder: sog. *Brückensauerstoffe* (BS), die zwei PO_4 -Tetraeder miteinander verknüpfen, und sog. *Trennstellensauerstoffe* (TS), die nur an ein PO_4 -Tetraeder gebunden sind. Bei weiterer Zugabe von Na_2O können weitere Brücken gesprengt werden. Insgesamt erhält man damit vier mögliche PO_4 -Tetraeder, die eine unterschiedliche Anzahl an Brücken zu weiteren PO_4 -Tetraedern aufweisen. Um sie voneinander zu unterscheiden, hat man die sog. Q^n -Gruppen-Nomenklatur eingeführt, bei der n die Anzahl der Brückensauerstoffe angibt. Die Struktur der Q^n -Gruppen ist schematisch in Abb. 4.1 dargestellt.

In Abb. 4.1 fällt auf, dass nur beim Q^3 -Tetraeder eine reine Doppelbindung vorliegt, während sich der Doppelbindungscharakter in den anderen Tetraedern auf alle Bindungen zu den Trennstellensauerstoffen verteilt, entsprechend der heute akzeptierten Theorie [2]. Diese besagt unter anderem

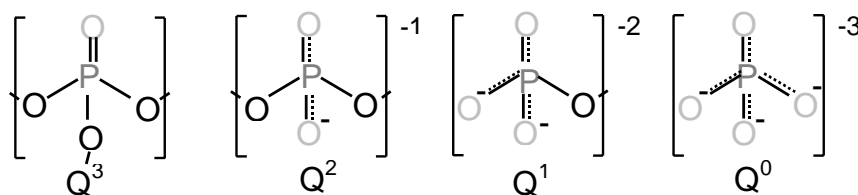


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der PO_4 -Tetraeder oder sog. Q^n -Gruppen, die in phosphathaltigen Gläsern vorkommen können [2]. Die hellgrauen Sauerstoffe sind Trennstellensauerstoffe und die schwarzen Sauerstoffe Brückensauerstoffe.

auch, dass in Q^2 -Gruppen die beiden Trennstellensauerstoffe nicht unterscheidbar sind. Tatsächlich gibt es keine experimentellen Hinweise für einen Unterschied, stattdessen wird die Theorie weiter untermauert von *ab initio* Molekülorbitalrechnungen in Modellclustern [75].

Nach bisherigen Erkenntnissen [76] bilden sich in Alkali-Phosphatgläsern die Q^n -Gruppen weitgehend mit binomialer Verteilung, d.h. es finden sich höchstens zwei verschiedene Arten von Q^n -Gruppen, Q^n und Q^{n-1} , nebeneinander in einer bestimmten Glaszusammensetzung. Zu weitergehenden Angaben über die Struktur von binären Phosphatgläsern wird auf den umfassenden Übersichtsartikel von Brow verwiesen [2], der den aktuellen Stand der Forschung beschreibt.

4.1.2 Untersuchungen von Brücken- und Trennstellensauerstoffen

^{17}O statische Echo-Experimente

Wie in der Einleitung in Kap. 1 bereits angeführt, gab es zum Beginn dieser Arbeit kaum Referenzdaten für ^{17}O NMR-Parameter in phosphathaltigen Systemen. Das erste Ziel bei der Untersuchung der ^{17}O angereicherten Phosphatgläser war damit die Bestimmung der Quadrupolparameter. Mit Hilfe der Korrelation Gl. (3.32) kann man die Quadrupolkopplungskonstante für die Brücken- und Trennstellensauerstoffe näherungsweise berechnen. Angesichts der sich ergebenden relativ hohen Werte für die Quadrupolkopplungskonstante (Tab. 4.2) und der relativ kleinen Larmorfrequenz (54,25 MHz bei 9,4 T) war die zu erwartende Quadrupolverbreiterung sehr groß. Hier empfahl sich als erstes Experiment ein statisches Echo.

Erste Echospektren weisen zwei Resonanzen auf, die beide die typische Pulverlinienform der Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung zeigen (Abb. 4.2). Der Fit dieser Echospektren mit dem Fitprogramm DMFit ergab Werte für die Quadrupolkopplungskonstanten für die Sauerstoffresonanzen in Glas NaP50, die gut mit den aus der Korrelation ermittelten Werten übereinstimmen (Tab. 4.2), wenn man die breitere Linie den Brückensauerstoffen zuordnet und die schmalere den Trennstellensauerstoffen. Zum Vergleich und zur Abschätzung der Güte der Korrelation wurden auch gemessene und berechnete Werte für die Quadrupolkopplungskonstanten von Brücken- und Trennstellensauerstoffen an Silicium [17] hinzugefügt. Die gemessenen Werte korrelieren somit

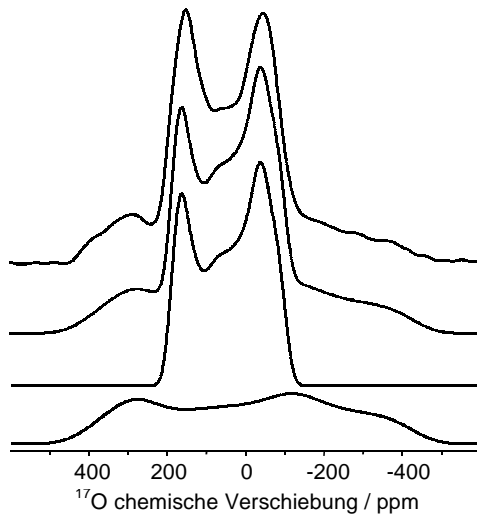


Abbildung 4.2: Fit des ersten Echospektrums des Glases NaP50, aufgenommen mit $\nu_1 = 50$ kHz. Von oben nach unten: experimentelles Spektrum, Summenfit, gefittetes Spektrum der Trennstellensauerstoffe, gefittetes Spektrum der Brückensauerstoffe.

mit der höheren Elektronegativität von Phosphor verglichen zu Silicium und der damit verbundenen niedrigeren Ionizität der P-O-Bindung verglichen mit der Si-O-Bindung.

Bindung	mittlere Ionizität (%)	C_Q (berechnet)	C_Q (gemessen)
P-O-P	36	7,4 MHz	7,8 MHz
Na...O-P	55	3,7 MHz	4,8 MHz
Si-O-Si	45	5,7 MHz	4,9 MHz
Na...O-Si	59	2,8 MHz	2,4 MHz

Tabelle 4.2: Quadrupolkopplungskonstanten berechnet aus Gl. (3.32) und gemessen für Brücken- und Trennstellensauerstoffe in Natriumphosphat- und Natriumsilicatgläsern. Die Ionizitäten für die berechneten Quadrupolkopplungskonstanten wurden aus Gl. (3.33) berechnet mit Hilfe der Pauling'schen Elektronegativitäten: $EN(O)=3,44$, $EN(P)=2,19$, $EN(Na)=0,93$, $EN(Si)=1,90$. Die Werte für P-O-P und Na...O-P wurden in dieser Arbeit gemessen, die Werte für Si-O-Si und Na...O-Si stammen aus Ref. [14].

Bei einem näheren Vergleich zwischen simuliertem und experimentellem Spektrum in Abb. 4.2 stellt man fest, dass die Echolinienform einige Unterschiede gegenüber der theoretischen Linienform aufweist, die nur mit einer Linienformveränderung aufgrund der Einflüsse des Echos erklärbar sind. Dabei handelt es sich um die gleichen linienformverändernden Effekte, die in Kap. 3.1 beschrieben wurden und die im wesentlichen durch die Wahl einer selektiven B_1 -Feldstärke und einer strikten Befolgung des Kohärenztransferweges $0 \rightarrow +1 \rightarrow -1$ vermieden werden können. Im Falle zweier Resonanzen muss die B_1 -Feldstärke entsprechend der Linienbreite der Resonanz mit größerer Quadrupolkopplungskonstante gewählt werden (vgl. Kap. 3.1). In den Phosphatgläsern ist das die Resonanz der Brückensauerstoffe mit einer Linienbreite von ungefähr 50 kHz. Damit ergab sich eine Pulslänge des ersten (selektiven) Pulses von $5,5 \mu s$. Wie sehr die Trennstellensauerstoffe noch durch die Echo-Effekte beeinflusst sind, kann man in den Simulationen in Abb. 4.3 abschätzen. Hier sind mit SIMPSON simulierte Echospektren mit variierter B_1 -Feldstärke dargestellt. Man sieht, dass bei der experimentell gewählten B_1 -Feldstärke von $\nu_1 = 15$ kHz das Echospektrum der idealen Linienform gleicht, während bei den B_1 -Feldstärken von $\nu_1 = 50$ kHz

und von $\nu_1 = 30$ kHz das Echospektrum stark verformt ist. Somit ist mit einer B_1 -Feldstärke von $\nu_1 = 15$ kHz, das wegen der größeren Linienbreite der Brückensauerstoffe gewählt wurden musste, auch bei den Trennstellensauerstoffen ein zuverlässiger Fit machbar.

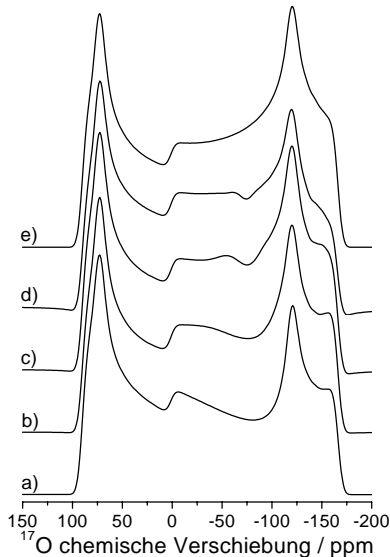


Abbildung 4.3: Simulation der Spektren der Trennstellensauerstoffe mit verschiedenen B_1 -Feldstärken: a) $\nu_1 = 50$ kHz, b) $\nu_1 = 30$ kHz, c) $\nu_1 = 15$ kHz, d) $\nu_1 = 5$ kHz. Die ideale Linienform ist in e) zu sehen. Einflüsse von Satellitenbeiträgen und Nullquantenkohärenzen wurden wie im Experiment durch die Einhaltung des Kohärenztransferwegs $0 \rightarrow +1 \rightarrow -1$ weitestgehend vermieden. Der Einfluss endlicher Puls-längen wurde berücksichtigt. Als Quadrupolparameter wurden $C_Q = 4,8$ kHz und $\eta_Q = 0,2$ gewählt, wie sich aus dem Fit der ersten Echospektren ergeben hatte.

Neben den Echo-Effekten sorgt eine anisotrope Spin-Gitter-Relaxation für Linienformveränderungen, wenn die Wiederholzeit zu klein gewählt wird. Es wurde daher sorgfältig darauf geachtet, die Wiederholzeit so zu wählen, dass die Spektren keine Linienformveränderungen mehr aufweisen.

Die so optimierten Echospektren sind in Abb. 4.4 a) dargestellt. Man sieht, wie sich mit steigendem Netzwerkandlergehalt die Intensität der breiteren Resonanz, die aufgrund der großen Quadrupolkopplungskonstante den Brückensauerstoffen zugeordnet wurde, zugunsten der schmalen Resonanz der Trennstellensauerstoffen verringert. Dieses Verhalten untermauert die Zuordnung der beiden Sauerstoffpositionen.

Ein Beispiel für die Güte des Fits ist in Abb. 4.4 b) für das Glas NaP50 gezeigt. Die Fit-Parameter, die aus den Fits der Echospektren erhalten wurden, werden zusammen mit den Ergebnissen aus den MQMAS-Spektren in Tab. 4.3 in Kap. 4.1.3 dargestellt und diskutiert.

Aus der Q^n -Gruppen-Verteilung, die in Ref. [74] aufgeführt ist, kann man den relativen Anteil von Trennstellen- und Brückensauerstoffen ausrechnen [2]. Die so errechneten Werte, im folgenden als „theoretische“ Anteile bezeichnet, wurden den gemessenen Anteilen gegenübergestellt, die sich aus dem Fit der statischen Echos in Tab. 4.3 ergeben. Dabei erkennt man, dass für die Gläser NaP45 und NaP50 die experimentellen mit den theoretischen Werten gut übereinstimmen. Für Glas NaP55 weichen die beiden Werte etwas voneinander ab, für Glas NaP63 zeigen sie dagegen eine Diskrepanz. Ein Grund dafür kann die Synthese sein: Die Herstellung des ^{17}O angereicherten Glases NaP63 startet wie bei den anderen Gläsern mit ^{17}O angereichertem Natriummetaphosphat (vgl. auch [74]). Um weiter depolymerisierte Gläser zu erhalten, wurde NaCO_3 dazugegeben, das nicht isotonen angereichert war. Je weiter man sich von der Metaphosphat-Zusammensetzung wegbe-

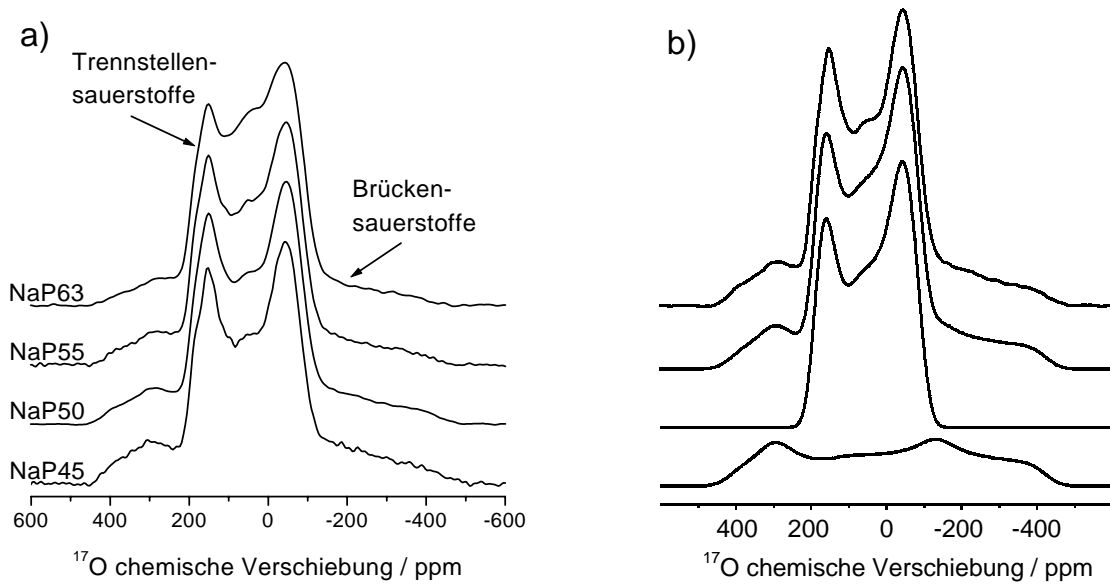


Abbildung 4.4: a) ^{17}O statische Echospektren der Phosphatgläser bei 9,4 T. Alle Spektren wurden auf maximale Intensität normiert. b) Gefittetes Spektrum des Glases NaP50 mit $\nu_1 = 15$ kHz. Von oben nach unten: experimentelles Spektrum, Summenfit, gefittetes Spektrum der Trennstellensauerstoffe, gefittetes Spektrum der Brückensauerstoffe.

wegt, umso eher kann es vorkommen, dass in der Schmelze bei den Trennstellensauerstoffen der Isotopenaustausch nicht komplett erfolgt und damit die isotrope Verteilung des ^{17}O -Isotops gestört ist [77]. In diesem Fall misst man einen Anteil an Brückensauerstoffen, der höher als der tatsächliche Anteil ist.

^{17}O MAS-Experimente

Da es sich beim Brückensauerstoff um eine Sauerstoffposition mit relativ hoher Quadrupolkopplungskonstante handelt, muss vor der Durchführung des MAS-Experimentes bei 9,4 T die Restlinienbreite $\Delta\nu_Q^{(2)}$ bei Rotation unter dem Magischen Winkel abgeschätzt werden. Diese ist drei- bis viermal kleiner als die statische Linienbreite [78], die für den Brückensauerstoff 50 kHz beträgt (Kap. 4.1.2). Damit fällt die Linienbreite unter MAS-Bedingungen also in den Bereich der höchsten mit dem 4mm-Probenkopf möglichen Rotationsfrequenzen. Als Folge erhält man komplizierte Linienformen, die nicht mehr gefittet werden können, da die Näherung $\nu_r \gg \Delta\nu_Q^{(2)}$, die zur Berechnung der Pulverlinienform unter Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung normalerweise gemacht wird, hier zusammenbricht.

Daher empfiehlt sich, die ^{17}O MAS-Spektren bei einer höheren B_0 -Feldstärke aufzunehmen. Bei 17,6 T ist die Quadrupolverbreiterung um den Faktor $\frac{9,4}{17,6} \approx 0,53$ reduziert (vgl. Gl. (2.24)). Die Restlinienbreite $\Delta\nu_Q^{(2)}$ ist damit kleiner, und die oben angeführten Probleme ergeben sich daher bei dieser Feldstärke nicht mehr. Die MAS-Spektren aller Phosphatgläser sind in Abb. 4.5 dargestellt. Beim Vergleich sieht man, wie sich der Schwerpunkt der Resonanzen der Trennstellensauerstoffe

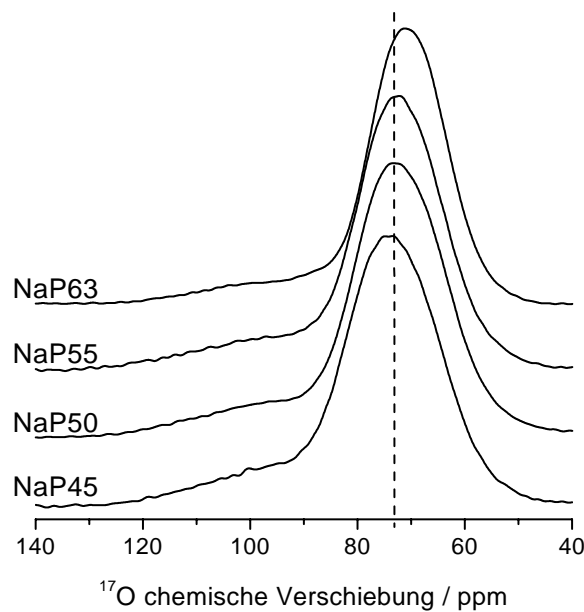


Abbildung 4.5: ^{17}O MAS-Spektren aller Phosphatgläser bei 17,6 T mit $\nu_r=14$ kHz. Es wurde auf die maximale Amplitude normiert. Die Linie soll helfen, die Schwerpunkte der Resonanzen der Trennstellensauerstoffe zwischen den verschiedenen Glaszusammensetzungen zu vergleichen.

zu weiter abgeschirmten Werten verschiebt, wenn man zu den weiter depolymerisierten Gläsern übergeht. Damit hat man den ersten Hinweis darauf, dass sich zwischen den verschiedenen Glaszusammensetzungen nicht nur die relativen Verhältnisse zwischen Brücken- und Trennstellensauerstoffen ändern, sondern dass sich auch in der unmittelbaren Umgebung der Sauerstoffe kleine strukturelle Unterschiede ergeben.

4.1.3 NMR-Experimente zur Hochauflösung bei Quadrupolkernen

Um mehr Informationen über Brücken- und Trennstellensauerstoffe zu gewinnen, muss man zu einer NMR-Methode greifen, die die Anisotropie der Quadrupolwechselwirkung beseitigt und es somit erlaubt, die Resonanzen beider Sauerstoffpositionen voneinander zu trennen. Dazu wurden MQMAS-Experimente durchgeführt.

Im ^{17}O MQMAS-Spektrum bei 9,4 T können die Resonanzen von Brücken- und Trennstellensauerstoffen gut voneinander getrennt werden (Abb. 4.6 a)). Allerdings ist die Resonanz der Brückensauerstoffe nur unvollständig angeregt, obwohl mit $\nu_1 = 35$ kHz die höchstmögliche B_1 -Feldstärke benutzt wurde. Die Verbesserung der Anregung wird im Hochfeld bei 17,6 T erzielt, wo man eine Verkleinerung der Linienbreite um den Faktor 0,53 hat. Die Experimente wurden in einem 4mm-Probenkopf durchgeführt. In Abb. 4.6 b) sieht man als Beispiel das MQMAS-Spektrum von Glas NaP50. Wie dort deutlich zu sehen ist, weist die Resonanz der Trennstellensauerstoffe eine große Verbreiterung entlang der Chemischen Verschiebungsachse auf. Die große Verteilung der Trennstellensauerstoffe ist auch der Grund dafür, dass im einfachen MAS-Experiment das Quadrupolpulvermuster so verwischt ist, dass man die Polstellen nicht mehr erkennen kann (vgl. Kap. 4.1.2). Die Brückensauerstoffresonanz ist ebenfalls entlang der Chemischen Verschiebungsachse verschoben, die Verbreiterung ist in der gleichen Größenordnung. Solche Verteilungen von isotropen che-

mischen Verschiebungen weisen auf Verteilung von Struktur-Parametern wie z.B. Bindungslängen hin.

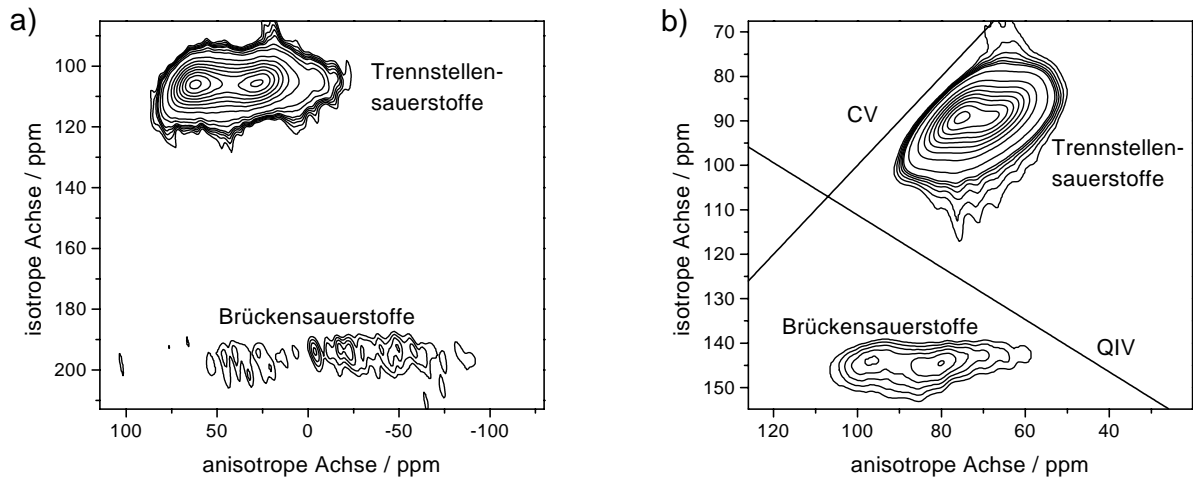


Abbildung 4.6: ^{17}O MQMAS-Spektren von NaP50 a) bei 9,4 T und b) bei 17,6 T. In b) sind zusätzlich Parallelen zur Chemischen Verschiebungsachse und zur Quadrupol-induzierten Verschiebungsachse gezeigt. Für die Resonanz der Brückensauerstoffe wurden die Höhenlinien gesetzt bei a): 2,1%, 2,9%, 3,6%, 4,3%, 5,0% und 7,1% der Maximalintensität und bei b): 2,9%, 3,6%, 4,3%, 5,0%, 5,7%, und 6,4%.

Nach Ablesen der Linienschwerpunkte kann man das Quadrupolprodukt und die chemische Verschiebung durch Umformen der Gl. (3.5) und (3.6) mit $I = \frac{5}{2}$ errechnen:

$$P_Q = \frac{\sqrt{85}}{900} \nu_0 \sqrt{\delta_{MQMAS} - \delta_{MAS}} \quad (4.1)$$

$$\delta_{iso} = \frac{17}{27} \delta_{MQMAS} + \frac{10}{27} \delta_{MAS}. \quad (4.2)$$

Die Ergebnisse sind in Tab. 4.3 dargestellt.

Die in den MQMAS-Spektren gemessenen isotropen chemischen Verschiebungen stimmen gut mit den Werten überein, die für in Wasser gelöste Phosphate [25] gemessen worden sind (Tab. 4.4). Die Unterschiede bei den Trennstellensauerstoffen kann man darauf zurückführen, dass diese protoniert wurden, was eine Veränderung der isotropen chemischen Verschiebungen in den Flüssigkeitsspektren zur Folge hat.

Die Fitparameter aus den statischen Echospektren und den MQMAS-Spektren stimmen gut überein. Nur bei den Quadrupolprodukten der Resonanzen der Trennstellensauerstoffe treten leichte Diskrepanzen auf: Beim Fit der statischen Echospektren mit DMFit kann man die Verbreiterung durch die Verteilung von isotropen chemischen Verschiebungen nicht berücksichtigen. Damit wird insbesondere die Resonanz der Trennstellensauerstoffe mit einer Quadrupolkopplungskonstante gefittet, die etwas größer ist als die tatsächliche gemittelte Quadrupolkopplungskonstante. Außerdem kann bei den Trennstellensauerstoffen schon die Verbreiterung durch die heteronukleare Dipolwechselwirkung zu den benachbarten ^{31}P Kernspins sichtbar sein ($D \approx 2,0$ kHz, vgl.

Zusammensetzung	NaP45	NaP50	NaP55	NaP63
δ_{iso} (MQMAS) $\pm 2,0$ [ppm]	84,1	83,1	83,0	81,6
δ_{iso} (statisch) $\pm 6,0$ [ppm]	91,3	89,6	90,3	90,1
P_Q (MQMAS) $\pm 0,2$ [MHz]	4,1	4,2	4,3	4,4
P_Q (statisch) $\pm 0,2$ [MHz]	4,8	4,8	4,8	4,8
C_Q (statisch) $\pm 0,2$ [MHz]	4,8	4,8	4,8	4,8
$\eta_Q \pm 0,05$	0,15	0,16	0,18	0,24
gemessener TS-Anteil $\pm 2,0$ [%]	62,8	67,4	70,3	74,3
theoretischer TS-Anteil [%]	63	68	73	80,4
δ_{iso} (MQMAS) $\pm 2,0$ [ppm]	119,1	121,4	122,2	125,4
δ_{iso} (statisch) $\pm 6,0$ [ppm]	128,2	127,2	128,6	133,7
P_Q (MQMAS) $\pm 0,2$ [MHz]	8,4	8,1	8,1	7,0
P_Q (statisch) $\pm 0,2$ [MHz]	8,0	7,9	7,8	7,4
C_Q (statisch) $\pm 0,2$ [MHz]	7,8	7,7	7,6	7,2
$\eta_Q \pm 0,05$	0,35	0,36	0,38	0,45
gemessener BS-Anteil $\pm 2,0$ [%]	37,2	32,6	29,7	25,7
theoretischer BS-Anteil [%]	37	32	27	19,6

Tabelle 4.3: Fitparameter für die Resonanzen der Trennstellen- (oben) und Brückensauerstoffe (unten) in den Natriumphosphatgläsern. P_Q (statisch) wurde aus den Quadrupolparametern errechnet, die sich als Fitparameter für die statischen Echospektren ergaben. Die theoretischen Anteile der Sauerstoffresonanzen in Glas NaP63 wurden gegenüber den Angaben in Ref. [74] berichtigt. Für alle weiteren Details vgl. Text.

	BS	TS
Flüssigkeits-NMR	117,5 ppm	97,2 ppm
Festkörper-NMR	121,4 ppm	83,1 ppm

Tabelle 4.4: Vergleich typischer ^{17}O isotroper chemischer Verschiebungen für die Resonanzen von Brückensauerstoffen (BS) und Trennstellensauerstoffen (TS) in aufgelösten Phosphaten [25] und in Phosphatgläsern (diese Arbeit).

Kap. 4.1.5). Die Verbreiterung der gefitteten Spektren durch eine Gaussfunktion kann das nur teilweise kompensieren.

Will man dagegen die NMR-Parameter aus einem Fit der Summenprojektion der MQMAS-Spektren auf die anisotrope Achse bestimmen, muss man feststellen, dass auch bei 17,6 T die Resonanz der Brückensauerstoffe nicht gleichförmig angeregt ist (vgl. Abb. 4.7 a)). Die Bestimmung der NMR-Parameter ist nur für die Resonanzen der Trennstellensauerstoffe möglich, die aufgrund der kleineren Quadrupolkopplungskonstante nicht unter Anregungsproblemen leiden [53]. Da bei 17,6 T mit $\nu_1 = 60$ kHz bereits die höchste verfügbare B_1 -Feldstärke eingesetzt worden war, wurde ein Probenkopfwechsel auf einen 2,5 mm Probenkopf vorgenommen, um eine höhere B_1 -Feldstärke zu erreichen und gleichzeitig durch die Erhöhung der Rotationsfrequenz mehr Intensität im Zentralband des Zentralübergangs zu erhalten. Tatsächlich wurde so eine B_1 -Feldstärke von $\nu_1 = 83$ kHz erreicht, und damit gelang schließlich die vollständige Anregung der Brückensauer-

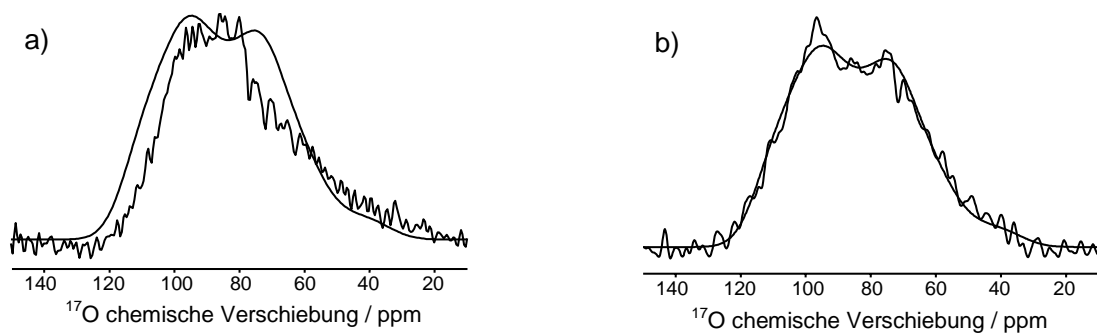


Abbildung 4.7: ^{17}O MQMAS-Summenprojektion der Resonanz der Brückensauerstoffe auf die anisotrope Achse, aus den Spektren a) mit dem 4mm-Probenkopf bei $\nu_r = 14$ kHz und b) dem 2,5mm-Probenkopf bei $\nu_r = 30$ kHz. Das Spektrum bei 30 kHz wurde gefittet, der Fit ist ebenfalls dargestellt und die Fitparameter finden sich in Tabelle 4.5. Für die Simulation im linken Spektrum wurden die Parameter aus dem Fit des Spektrums bei 30 kHz übernommen, um die Linienformveränderung in der MQMAS-Summenprojektion bei 14 kHz aufzuzeigen.

stoffe (Abb. 4.7).

Die gute Anregung der Resonanz der Brückensauerstoffe mit $\nu_r = 30$ kHz in Glas NaP50 bietet nun die Möglichkeit, die Güte der bisherigen Fitparameter zu überprüfen. Das ist insbesondere später für den Brückensauerstoff wichtig, dessen NMR-Parameter für die Bestimmung des Brückenwinkels eine Rolle spielen (Kap. 4.1.4). Aus Tab. 4.5 ist zu ersehen, dass die Quadrupolparameter, die aus den statischen Echospektren bestimmt wurden, und die Quadrupolparameter aus dem MQMAS-Spektrum mit dem 2,5mm-Probenkopf sehr gut übereinstimmen. Auch die isotropen chemischen Verschiebungen aus beiden MQMAS-Spektren weisen eine gute Übereinstimmung auf. Damit ist gezeigt, dass die Fitparameter aus den MQMAS-Spektren für die übrigen Gläser vernünftige Werte liefern.

	MQMAS (14 kHz)	statisch	MQMAS (30 kHz)
δ_{iso} [ppm]	$121,4 \pm 2,0$	$127,2 \pm 6,0$	$121,6 \pm 2,0$
P_Q [MHz]	$8,1 \pm 0,2$	$7,9 \pm 0,2$	$7,9 \pm 0,2$
C_Q [MHz]	-	$7,7 \pm 0,2$	$7,6 \pm 0,2$
η_Q	-	$0,36 \pm 0,05$	$0,40 \pm 0,05$

Tabelle 4.5: Vergleich der NMR-Parameter für die Resonanz der Brückensauerstoffe in Glas NaP50, bestimmt aus verschiedenen Spektren (MQMAS-Spektren bei 14 kHz, statische Echospektren und MQMAS-Spektren bei 30 kHz). Die Quadrupolkopplungskonstante und die Quadrupolasymmetrie für die MQMAS-Spektren bei 30 kHz wurden in einem Fit der Summenprojektion aus Abb. 4.7 b) bestimmt.

In Abb. 4.8 sind die isotropen Spektren für die Resonanzen der Trennstellensauerstoffe dargestellt, die man durch Summenprojektion der einzelnen Schnitte auf die isotrope Achse erhält. Vergleicht man die Linienbreite der isotropen Spektren bei 17,6 T und bei 9,4 T miteinander, findet man für alle Gläser eine kleinere Linienbreite bei 17,6 T. Bei einer reinen Verteilung von isotropen chemischen Verschiebungen müssten die isotropen Spektren aber mit der benutzten Schertransformation

die gleiche Breite aufweisen; da die Breite durchgehend geringer ist bei 17,6 T, muss auch eine Verteilung von Quadrupolparametern neben der dominanten Verteilung von isotropen chemischen Verschiebungen vorliegen.

Die isotropen Spektren in Abb. 4.8) können auch nähere Informationen liefern über die Veränderung der Trennstellensauerstoffe mit der Glaszusammensetzung, die sich ja schon in den MAS-Spektren angedeutet hat (Kap. 4.1.2). Ein Vergleich der bei 17,6 T aufgenommenen isotropen Spektren zeigt, dass es Unterschiede in der Peakposition gibt, die außerhalb der Fehlergrenzen liegen. Die Fehler betragen dabei $\pm 0,5$ ppm, die Unterschiede in den Peakpositionen jeweils 1,2 ppm. Dabei wird die Peakposition mit zunehmenden Netzwerkandlergehalt ins Hochfeld verschoben. Die Peakposition δ_{MQMAS} hängt von der isotropen chemischen Verschiebung und den Quadrupolparametern ab (Gl. (3.6)), der Einfluss von Änderungen der Quadrupolparameter ist allerdings wesentlich kleiner als der von Änderungen der isotropen chemischen Verschiebung. Damit verändert sich also die ^{17}O isotrope chemische Verschiebung mit dem Depolymerisierungsgrad.

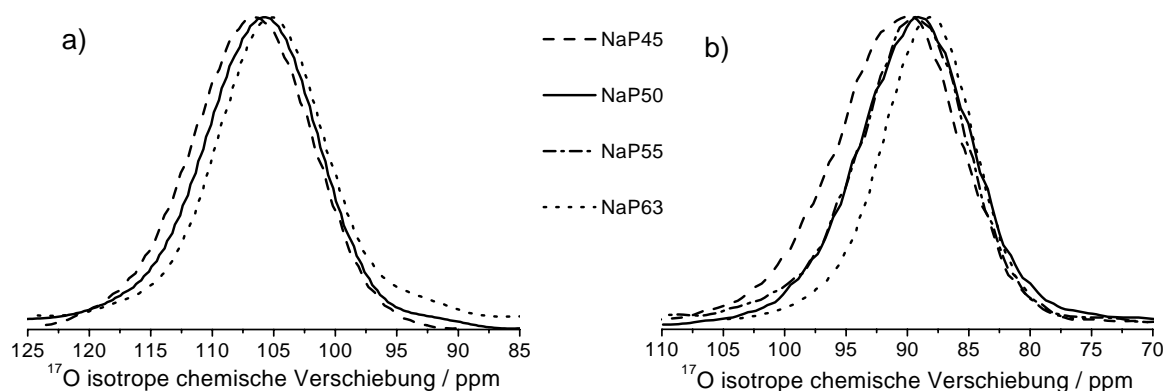


Abbildung 4.8: ^{17}O isotrope Spektren a) bei 9,4 T und b) bei 17,6 T. Die Spektren sind auf die maximale Amplitude normiert.

Der Hintergrund dieses Verhaltens ist folgender: Wie in Kap. 4.1.1 erwähnt, verteilt sich der Doppelbindungscharakter der Trennstellensauerstoff-Phosphor-Bindung im Q^3 -Tetraeder bei Bildung einer weiteren Trennstelle einigermaßen gleichmäßig auf alle Bindungen zu Trennstellensauerstoffen P-O_{TS} . Damit ergibt sich je nach Art der Q^n -Gruppe ein unterschiedlicher Anteil der Doppelbindung an der P-O_{TS} -Bindung und somit auch unterschiedliche Bindungslängen. Die mittleren Bindungslängen P-O_{TS} wurden von mehreren Autoren gemessen (vgl. Ref. [79]), und die Tendenz zeigt, dass die Länge mit zunehmendem Netzwerkandlergehalt zunimmt. Es ist bekannt, dass Bindungslängen am Sauerstoff einen Einfluss auf die ^{17}O isotrope chemische Verschiebung haben [67]. Daraus kann man schließen, dass im vorliegenden Fall die Verlängerung der mittleren Bindungslängen am Trennstellensauerstoff bei Depolymerisierung sich in den ^{17}O isotropen Spektren als Verlagerung der ^{17}O isotropen chemischen Verschiebung in Richtung Hochfeld zeigt. Insbesondere zeigt sich, dass die ^{17}O isotropen Spektren sensitiv sind für die Unterschiede in den verschiedenen Q^n -Tetraedern.

4.1.4 Brückenwinkelbestimmung

Die Kenntnis der Brückenwinkel in Gläsern liefert ein gutes Bild davon, wie die elementaren Glasbausteine miteinander verknüpft sind. Daher ist es wichtig, die Brückenwinkel im Rahmen einer Strukturuntersuchung näher zu betrachten.

Mittels Röntgenbeugung konnte bisher nur der P-O-P-Brückenwinkel in P_2O_5 -Glas bestimmt werden [79]; die Bestimmung der Brückenwinkel in binären Phosphatgläsern wird vereitelt durch die Überlagerung des P-P-Abstandpeaks mit Beiträgen der Kationenumgebung [79]. Es existiert einer Literaturrecherche zufolge nur eine einzige Veröffentlichung, in der der P-O-P-Brückenwinkel experimentell in einem binären Phosphatglas bestimmt wurde [80]. Hier wurde mittels gepulster Neutronenbeugung gearbeitet, die eine bessere Auflösung als Röntgenbeugung erlaubt. Der so in einem Natriummetaphosphatglas ermittelte Brückenwinkel hat eine Größe von 130° . Im kristallinen Natriummetaphosphat findet man Winkel in derselben Größenordnung, nämlich $126,3^\circ$ und $128,0^\circ$ [81].

Wie bereits in Kap. 3.6 dargestellt, wurden bisher keine Korrelationen zwischen Brückenwinkel und Quadrupolkopplungskonstante oder der ^{31}P isotropen chemischen Verschiebung gefunden, wie sie für silicathaltige Materialien existieren. Der einzige NMR-Parameter, der deshalb in einen quantitativen Zusammenhang mit dem Brückenwinkel in Phosphatgläsern gebracht werden kann, ist damit die ^{17}O Quadrupolasymmetrie. Mit Hilfe von Gl. (3.35) ermittelt man für Glas NaP50 aus den Fitparametern des statischen Echos einen mittleren P-O-P-Brückenwinkel von $(130 \pm 3)^\circ$. Dieser Wert stimmt mit dem Ergebnis aus Ref. [80] gut überein und liegt damit auch in der Nähe der im kristallinen Metaphosphat gefundenen Winkel. Er ist allerdings kleiner als der in einer Moleküldynamiksimulation für Natriummetaphosphatglas ermittelte Brückenwinkel von 160° [82]. Die Autoren stellen allerdings selbst einen Vergleich mit dem experimentell ermittelten Brückenwinkel aus Ref. [80] auf und erklären die Diskrepanz damit, dass das von ihnen benutzte Zweikörper-Potential keine richtungsabhängigen Beiträge berücksichtigen kann, die offenkundig für den Brückenwinkel eine Rolle spielen. Damit können die Moleküldynamiksimulationen nur eingeschränkt zum Vergleich mit den experimentell ermittelten Brückenwinkeln dieser Arbeit herangezogen werden.

Für die Gläser NaP45 und NaP55 finden sich ebenfalls mittlere Brückenwinkel von $(130 \pm 3)^\circ$, während für das Glas NaP63 der mittlere Brückenwinkel mit $(127 \pm 3)^\circ$ tendenziell etwas niedriger liegt als für die Gläser mit niedrigerem Gehalt an Netzwerkmodifizierer. Diese Tendenz ist in Übereinstimmung mit der Vorhersage aus semi-empirischen Berechnungen [83], die ebenfalls bei größerer Depolymerisierung einen niedrigeren Brückenwinkel finden.

4.1.5 Doppelresonante Experimente zur Bestimmung von Bindungslängen

Die NMR-Spektroskopie ist wegen der funktionellen Abhängigkeit der Dipolwechselwirkung gut zum Bestimmen von Abständen geeignet (vgl. Gl. 2.5). Um die Länge der Phosphor-Sauerstoffbindung zu ermitteln, bieten sich $^{17}\text{O}\{-^{31}\text{P}\}$ REDOR-Experimente an.

Der in der Abteilung für diesen Zweck umgebaute doppelresonante 4mm-Probenkopf war wegen seiner Länge nur bei B_0 -Feldern bis 9,4 T einsetzbar. Damit ergibt sich, wie bereits in Kap. 4.1.2 gezeigt, dass es selbst mit den höchsten Rotationsfrequenzen, die mit dem 4mm-Probenkopf erreichbar sind, unmöglich ist, die Beiträge der Brückensauerstoffe ausreichend aufzulösen. Man kann diese Situation zum Vorteil ausnutzen, indem man eine relativ kleine B_1 -Feldstärke für die ^{17}O Kernspins wählt und somit wirklich nur die Resonanzen der Trennstellensauerstoffe auflöst. Das REDOR-Verhalten der Resonanzen der Trennstellensauerstoffe ist dann einfach beobachtbar, und der Einsatz aufwendiger Verfahren wie z.B. der MQ-REDOR-Technik zur Trennung der Resonanzen von Brücken- und Trennstellensauerstoffen ist damit nicht nötig.

Orientierungsabhängigkeit von REDOR-Experimenten

In den ersten Messungen stellten sich überraschenderweise Linienformveränderungen in den REDOR-dephasierten Spektren ein (Abb. 4.9). Diese traten unabhängig von der B_1 -Feldstärke $\nu_1(^{17}\text{O})$ auf. Dieser Effekt ist bisher nie beschrieben worden und erforderte genauere Untersuchungen. Dabei konnte man sich den Umstand zunutze machen, dass es sich bei dem untersuchten System in erster Näherung um ein Zweispinsystem handelt: Der Abstand zwischen Trennstellensauerstoff und dem Phosphoratom in erster Koordinationssphäre beträgt laut Ref. [84] 1,49 Å, die nächsten Phosphoratom sind im Abstand von ungefähr 4 Å zu finden [82]. Die Linienformveränderung tritt bereits in den REDOR-dephasierten Spektren mit kleinen Echozeiten auf, bei denen die Dipolwechselwirkung mit den Kernspins weiter entfernter Atome noch keine Rolle spielt. Somit ist eine Zweispinsystem-Näherung für eine erste Untersuchung des Effekts gerechtfertigt.

Wenn aber die Linienform des REDOR-dephasierten Spektrums selbst eines Zweispinsystems Veränderungen als Funktion der Echozeit aufweist, die bei einem nicht-dephasierten Spektrum nicht auftreten, muss es sich hier um einen Effekt handeln, der mit dem Auftreten der heteronuklearen Dipolwechselwirkung bereits zwischen zwei Kernspins zusammenhängt. Ein ähnlicher Effekt, Änderungen der Intensitäten in den Seitenbändern, was einer Linienformveränderung entspricht, wurde vor einigen Jahren in REDOR-Spektren von $\text{Spin-}\frac{1}{2}$ -Kernen entdeckt. Hier hängen die Seitenbandintensitäten und damit wiederum die Linienform von der Orientierung zwischen Dipoltensor und dem Chemischen Verschiebungstensor ab [85]. Als Arbeitshypothese ergibt sich nun, dass es sich analog dazu bei dem in dieser Arbeit entdeckten Effekt um eine Linienformveränderung in Abhängigkeit von der relativen Orientierung zwischen Dipoltensor und Quadrupoltensor handelt.

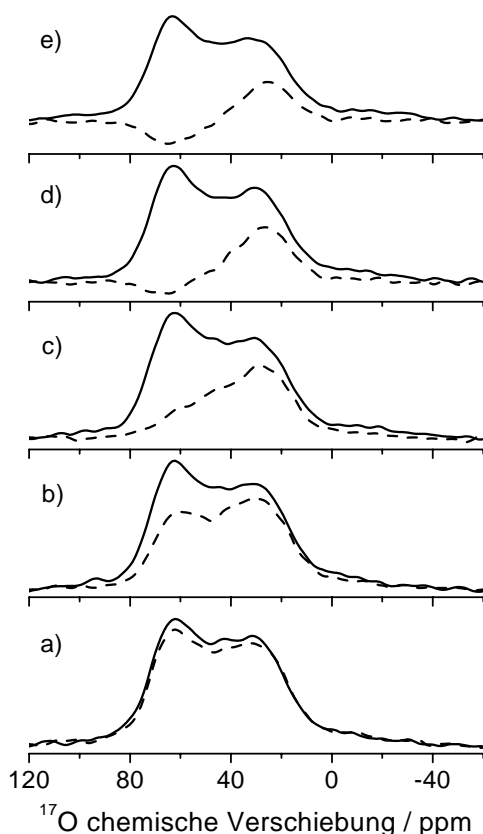


Abbildung 4.9: $^{17}\text{O}\{-^{31}\text{P}\}$ REDOR-Spektren von Glas NaP55 für verschiedene Echozeiten: a) $Nt_r = 0,16\text{ ms}$, b) $Nt_r = 0,32\text{ ms}$, c) $Nt_r = 0,48\text{ ms}$, d) $Nt_r = 0,64\text{ ms}$, e) $Nt_r = 0,80\text{ ms}$. Die Spektren mit durchgezogener Linie zeigen die nicht-dephasierten Spektren, die Spektren mit gestrichelter Linie die dephasierten Spektren.

Nimmt man nun ein Zweispinsystem an und setzt als zusätzliche Vereinfachung $\eta_Q = 0$ (was näherungsweise gerechtfertigt ist, vgl. Tab. 4.3), kann man die Orientierungsabhängigkeit mit einer Folge von Dichtematrixsimulationen eines REDOR-Experiments testen, in denen man den Winkel ϕ zwischen internuklearem Verbindungsvektor und dem EFG-Gradienten in Schritten variiert. Dieser Winkel ist wegen der räumlichen Symmetrie der einzige, der noch eine Rolle spielen kann. Die Simulationen der REDOR-Spektren eines Zweispinsystems mit einem ^{17}O -Kernspin und einem dipolar gekoppelten ^{31}P -Kernspin wurden mittels PULSAR ausgeführt, wobei eine Dipolkopplungskonstante von 2,0 kHz angenommen wurde (Abb. 4.10 a)), die einem P-O-Kernabstand von 1,49 Å entspricht. Für jede Echozeit wurde der Winkel ϕ in Schritten von 15° inkrementiert. Tatsächlich findet man Linienformveränderungen in den REDOR-dephasierten Spektren verglichen mit der nicht-dephasierten oder reinen MAS-Echo-Linienform. Diese Veränderungen sind abhängig vom Winkel ϕ und damit abhängig von der relativen Orientierung von Quadrupoltensor zu Dipoltensor.

Der Einfluss von Satellitenkohärenzen auf den linienformverändernden Effekt im Zentralübergang wurde geprüft, indem bei der Berechnung der Dichtematrix Satellitenkohärenzen zugelassen wurden, aber bei der Darstellung des Ergebnisses nur der Zentralübergang gezeigt wird. Durchgeführt wurden die Simulationen dann für eine selektive B_1 -Feldstärke und eine B_1 -Feldstärke, die im Bereich zwischen Selektivität und Nichtselektivität liegt. In Abb. 4.10 ist zu sehen, dass die Linienformveränderungen unabhängig von der B_1 -Feldstärke ihre charakteristische Form behalten.

Die Linienformveränderung in den REDOR-dephasierten Spektren bei Variation der relativen Ori-

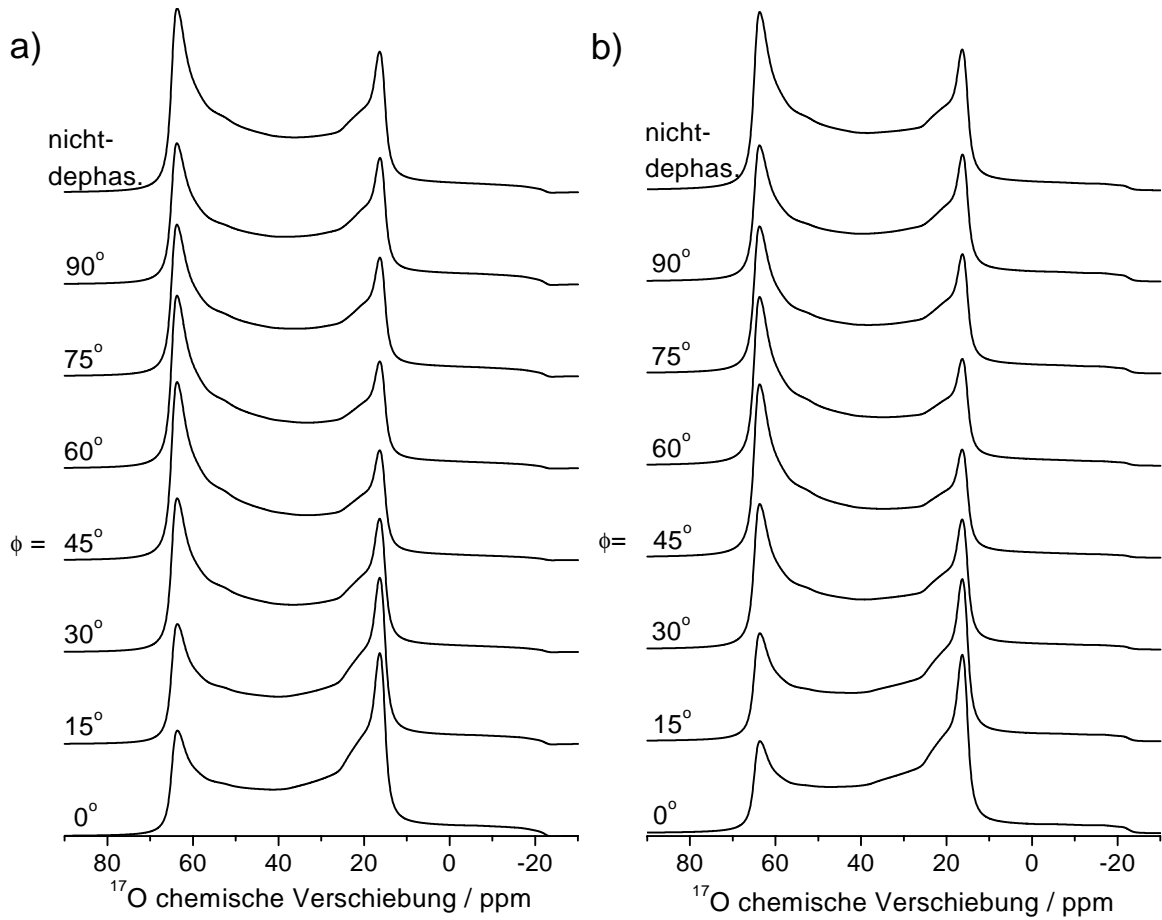


Abbildung 4.10: Mit PULSAR simulierte $^{17}\text{O}\{-^{31}\text{P}\}$ REDOR-Spektren mit den im Text erwähnten experimentellen Parametern. a) $\nu_1(^{17}\text{O})=33\text{ kHz}$, b) $\nu_1(^{17}\text{O})=5,4\text{ kHz}$. Das nicht-dephasierte Spektrum wurde zur besseren Darstellung skaliert.

entierung ist folgendermaßen zu verstehen: Betrachtet man eine einzelne Kristallit-Orientierung, dann ist die Dephasierung, die aufgrund der Wiedereinkopplung der Dipolwechselwirkung auftritt, durch Gl. (3.19) gegeben:

$$\Delta\phi_n = \mp 4\sqrt{2}NDt_r \sin\beta_D \cos\beta_D \sin\alpha_D.$$

Die Dephasierung ist also abhängig von den Eulerwinkeln α_D und β_D , die die Lage des internuklearen Verbindungsvektors im Rotorsystem beschreiben. Bei verschwindender Quadrupolwechselwirkung kann diese Orientierungsabhängigkeit nicht festgestellt werden, da die Nutationsfrequenzen aller Kristallit-Orientierungen zusammenfallen und somit nur der über alle Kristallit-Orientierungen gemittelte Wert (Gl. (3.21)) gemessen wird. Bei dem Auftreten von Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung kommt es dagegen im Zentralübergang zu einer Verteilung der Nutationsfrequenzen gemäß Gl. (2.24) für Rotation unter dem Magischen Winkel:

$$\nu_{-\frac{1}{2},\frac{1}{2}} = -\frac{\nu_Q^2}{6\nu_0} \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right] [A(\alpha_Q, \eta_Q) \cos^4 \beta_Q + B(\alpha_Q, \eta_Q) \cos^2 \beta_Q + C(\alpha_Q, \eta_Q)]$$

Die spektrale Intensität $S(\nu)$ oder besser die charakteristische Linienform ist also eine Funktion der Eulerwinkel α_Q und β_Q , die die Lage des Quadrupol-Hauptachsensystems im Rotorsystem

beschreiben. Das REDOR-Experiment ordnet nun jeder Kristallit-Orientierung eine bestimmte Dephasierung zu. Diese ist, wie oben dargestellt, abhängig von der Lage des internuklearen Verbindungsvektors. Nun ist letzterer aber wiederum durch die Molekülgeometrie fixiert, d.h. er hat eine bestimmte Lage relativ zum Quadrupoltensor (vgl. auch Abb. 4.11).

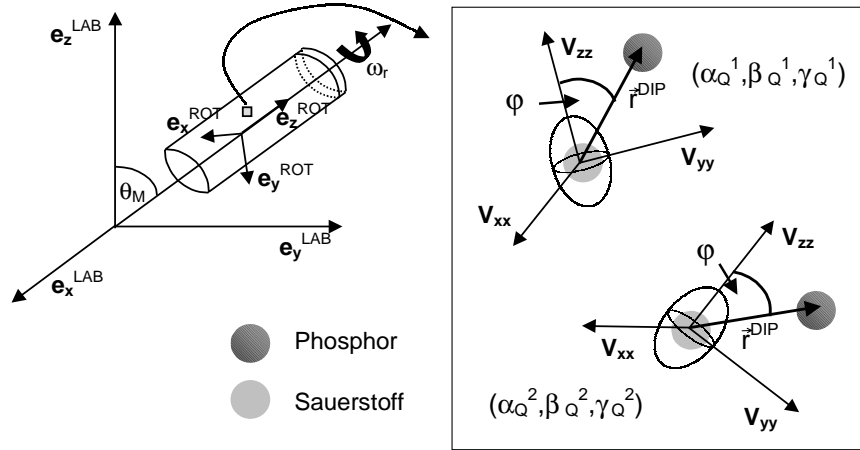


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung der Situation beim REDOR-Effekt (hier im untersuchten System von Trennstellensauerstoff und Phosphor). Der Ausschnitt soll verdeutlichen, dass der Winkel ϕ zwischen V_{zz} und \vec{r}^{DIP} für alle Kristallit-Orientierungen gleich ist.

Um nun die dipole Dephasierung für eine bestimmte Kristallit-Orientierung zu bestimmen, muss man nun erst den Dipolvektor \vec{r}^{DIP} im Quadrupol-Hauptachsensystem darstellen. Die z -Komponente des Dipolvektors im Laborsystem kann man dann wie folgt berechnen:

$$r_m^{LAB} = \sum_{l,k,j=1}^3 R_{ml}^{-1}(\omega_r t, \theta, 0) R_{lk}^{-1}(\alpha_Q, \beta_Q, \gamma_Q) R_{kj}^{-1}(0, \beta_{DQ}, \gamma_{DQ}) r_j^{DIP}. \quad (4.3)$$

Die Eulerwinkel $(\alpha_Q, \beta_Q, \gamma_Q)$ geben die Orientierung des Quadrupol-Hauptachsensystems relativ zum Rotorsystem an, die Eulerwinkel $(\beta_{DQ}, \gamma_{DQ})$ die Orientierung des Dipol-Hauptachsensystems relativ zum Quadrupol-Hauptachsensystem (β_{DQ} entspricht dem Winkel ϕ in den Simulationen). Damit können die dipolaren Frequenzen folgendermaßen berechnet werden:

$$\omega_D(\alpha_Q, \beta_Q, \gamma_Q, \beta_{DQ}, \gamma_{DQ}, \omega_r, t) = \pm \pi D (3(r_z^{LAB})^2 - 1). \quad (4.4)$$

Wie aus der Abhängigkeit von r_z^{LAB} schon zu ersehen ist, sind die dipolaren Frequenzen abhängig von der Lage des Dipoltensors relativ zum Quadrupoltensor. Bei der Mittelung über eine Rotorperiode bleibt die Abhängigkeit erhalten.

Damit wird der Linienform $S(\nu)$, die sich in nichttrivialer Weise aus $\nu(\alpha_Q, \beta_Q, \gamma_Q)$ ergibt, eine Veränderung aufgeprägt, die abhängig ist von den Winkeln β_{DQ} und γ_{DQ} . Unterschiedlich schnelle Dephasierung bei verschiedenen Kristallit-Orientierungen, die sich aus den Abhängigkeiten der dipolaren Frequenzen in Gl. (4.4) ergibt, führt dann zu Veränderungen in der Linienform gegenüber den nicht-dephasierten Spektren. Mit zunehmender Echozeit werden diese Veränderungen immer

deutlicher, da ja die Dephasierung proportional zur Echozeit ist. So kann es auch vorkommen, dass die Linienform an verschiedenen Stellen durchaus ein unterschiedliches Vorzeichen haben kann, wie später in Abb. 4.12 b) gezeigt.

Bei genauerer Betrachtung von Abb. 4.10 zeigt sich, dass die auffälligsten Linienformveränderungen auftreten, wenn der Winkel ϕ sehr klein ist, d.h. wenn internuklearer Vektor und EFG-Gradient praktisch parallel liegen. Das wurde nochmals genauer untersucht in weiteren Simulationen für zwei verschiedene Dephasierungszeiten, die in Abb. 4.12 gezeigt sind. Dabei wurde auch geprüft, wie sensitiv die Linienformen auf die Variation des Winkels ϕ sind, indem man den Winkel in 5° -Schritten veränderte. Bei gutem Signal-Rausch-Verhältnis ist es zumindest in dem untersuchten Winkelbereich möglich, den Winkel zu ungefähr 5° genau zu bestimmen. Die Unterschiede verstärken sich, wenn man zur höheren Dephasierungszeit übergeht. Hier kann es, wie in Abb. 4.12 b) schon zu sehen, durchaus vorkommen, dass die eine Polstelle bereits im negativen Bereich liegt, während die andere Polstelle sich noch im Positiven bewegt.

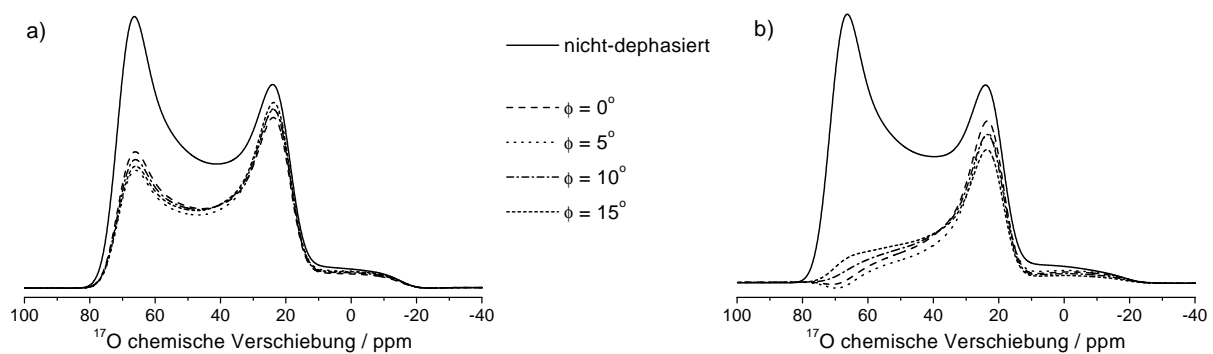


Abbildung 4.12: Mit PULSAR simulierte $^{17}\text{O}\{-^{31}\text{P}\}$ REDOR-Spektren mit den im Text erwähnten experimentellen Parametern. a) $Nt_r = 0,32\text{ ms}$, b) $Nt_r = 0,48\text{ ms}$.

Aus Abb. 4.10 lässt sich auch ersehen, dass die Linienform nicht eine eindeutige Funktion der relativen Orientierung sein muss. In welchen Winkelbereichen Eindeutigkeit herrscht, ergibt sich aus der Abhängigkeit der dipolaren Frequenzen. Von der Abbildung kann man vorhersagen, dass sich bei einem symmetrischen Quadrupoltensor dieser Bereich ungefähr von $\phi = 0^\circ$ bis $\phi = 30^\circ$ bewegt.

Die nun auftauchende Frage ist, ob die Orientierungsabhängigkeit Konsequenzen für die REDOR-Kurve hat. Man kann wie gewohnt die Dephasierung bestimmen, indem man über die Eulerwinkel α_Q und β_Q in Gl. (3.19) integriert. Man sollte erwarten, dass die REDOR-Kurve unabhängig ist von irgendwelchen Orientierungseffekten. Wenn man annimmt, dass die Kristallit-Orientierungen statistisch verteilt sind, dann sind auch die Dipolfrequenzen statistisch verteilt. Die von der Molekülgeometrie fixierte relative Orientierung zwischen Dipol- und Quadrupoltensor kann nur festgestellt werden, wenn die einzelnen Kristallit-Orientierungen im Spektrum deutlich unterscheidbare Lagen einnehmen. Dass die Erwartung, die REDOR-Kurve sei unabhängig vom Winkel ϕ zutrifft, wurde überprüft, indem die Fläche unter den dephasierten Linienformen in Abb. 4.10 integriert

und durch die übliche Differenzmethode die REDOR-Kurve erstellt wurde. So stellt man fest, dass das Integral aller dephasierten Linienformen bei der gleichen Echozeit unabhängig ist von der Orientierung. Es bleibt festzuhalten, dass die relative Orientierung zwischen Quadrupoltensor und Dipoltensor damit nur für die Linienform eine Rolle spielt und nicht für die REDOR-Kurve. Damit ist die REDOR-Kurve mit den üblichen Verfahren auswertbar, wenn man über die Spektren integriert.

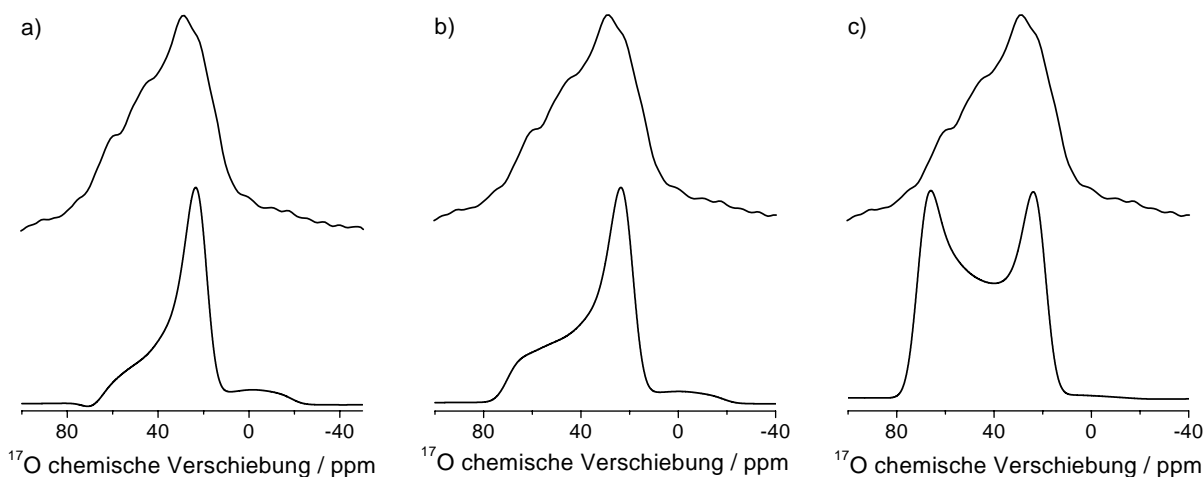


Abbildung 4.13: Experimentelles $^{17}\text{O}\{-^{31}\text{P}\}$ REDOR-dephasiertes Spektrum von Glas NaP55 bei $Nt_r = 0,48$ ms (jeweils oben) im Vergleich mit den simulierten REDOR-dephasierten Spektren mit variiertem Winkel ϕ (jeweils unten). a) $\phi = 0^\circ$, b) $\phi = 15^\circ$, c) $\phi = 30^\circ$.

Nun kann untersucht werden, inwieweit der vorgestellte linienformverändernde Effekt genutzt werden kann, um Strukturinformationen aus dem untersuchten System in den Natriumphosphatgläser zu erhalten. Hier handelt es sich um einen günstigen Fall, in dem, wie oben bereits erläutert, in erster Näherung ein Zweispinsystem vorliegt und die relative Orientierung zwischen Quadrupol- und Dipoltensor im wesentlichen durch einen Winkel beschrieben werden kann. Wenn man nun die experimentell ermittelte Linienform in Abb. 4.9 bei $Nt_r = 0,32$ ms und die simulierten Linienformen in Abb. 4.10 vergleicht, ist schon zu sehen, dass der Winkel ϕ sich im Bereich kleiner Winkel bewegen muss. Genauere Angaben erhält man bei größeren Dephasierungszeiten: Aus Abb. 4.13 kann man die Abschätzung machen, dass der Winkel ϕ für die Trennstellensauerstoffe im Bereich zwischen 0° und 15° liegt. Die simulierte Linienform für $\phi = 30^\circ$ ist dagegen deutlich verschieden von der gemessenen Linienform. Bei der Abschätzung darf nicht vergessen werden, dass es auch zu einer Verteilung der Winkel kommt, da ja eine kleine Verteilung der Quadrupolparameter vorliegt (vgl. Kap. 4.1.3). Damit kann sowieso nur eine gemittelte Angabe gemacht werden. Es ergibt sich also, dass die größte Achse des Quadrupoltensors V_{zz} und die P-O_{TS} -Bindung näherungsweise parallel liegen.

Der Grund für die fast parallele Lage zur Bindung ist der große Einfluss des Phosphoratoms verglichen mit dem des Natriumions: Der EFG-Gradient am Trennstellensauerstoff wird im wesentlichen durch das Phosphoratom beeinflusst, das ja eine größere Ladungsdichte aufweist und wesentlich

näher sitzt als das Natriumion.

Bestimmung der Bindungslänge P-O_{TS}

In Glas NaP55 und Glas NaP63 wurden $^{17}\text{O}\{-^{31}\text{P}\}$ REDOR-Kurven gemessen (Abb. 4.14) mit einer selektiven B_1 -Feldstärke ($\nu_1(^{17}\text{O}) = 4,6$ kHz). Die REDOR-Kurve für die Resonanzen der Trennstellensauerstoffe im weiter depolymerisierten Glas NaP63 ist nicht so steil wie die REDOR-Kurve im Glas NaP55, d.h. die Dipolkopplungskonstante ist kleiner in Glas NaP63. Die quantitative Bestimmung des Abstandes aus den REDOR-Kurven wurde mit Hilfe von MATHEMATICA [86] durchgeführt. Zur Auswertung wurde ein Zweispinsystem angenommen und die von Mueller hergeleitete analytische Gleichung (3.22) benutzt [61]. Die Summe der Besselfunktionen konvergiert schnell und kann nach dem fünften Term abgebrochen werden. Da bei den höheren Echozeiten die Wechselwirkungen mit weiter entfernten Phosphoratomen eine immer größere Rolle spielt, wurden nur die ersten fünf Punkte der Kurve berücksichtigt (Abb. 4.15). In Abb. 4.15 ist zum Vergleich auch der Fit mit zehn Punkten dargestellt. Man sieht, dass die Oszillationen bei höheren Echozeiten gedämpft sind. Das kann erklärt werden als Folge der Wechselwirkungen mit den Kernspins weiter entfernter Phosphoratome [24].

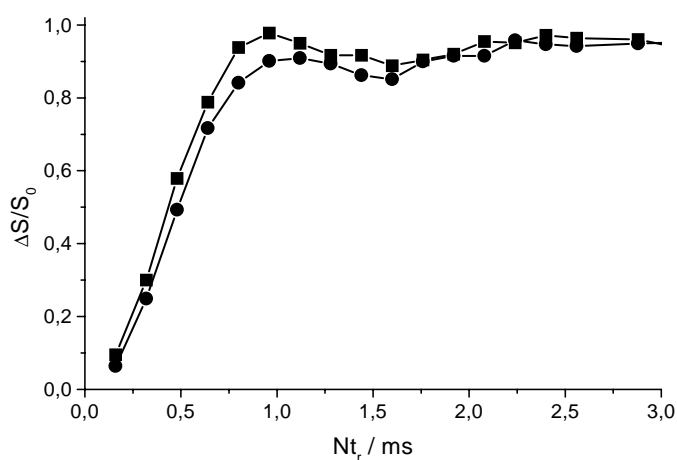


Abbildung 4.14: $^{17}\text{O}\{-^{31}\text{P}\}$ REDOR-Kurven für die Resonanzen der Trennstellensauerstoffe in Glas NaP55 (Quadrat) und Glas NaP63 (Kreis). Der Fehler ist kleiner als die Höhe der verwendeten Symbole. Die Linien dienen der Übersicht.

Für den Abstand P-O_{TS} liefert der Fit $(1,58 \pm 0,05)$ Å für Glas NaP55 und $(1,64 \pm 0,05)$ Å für Glas NaP63. Der angegebene Fehler ergibt sich aus Integration und Simulation der REDOR-Kurve. Verglichen mit den Abständen, die in Ref. [84] für Phosphatgläser mit verschiedenen Netzwerkwandleroxiden bestimmt wurden, liegt man mit der REDOR-Messung größenordnungsmäßig um 0,1 Å daneben: Für Metaphosphatgläser hat man dort einen mittleren Abstand von 1,49 Å, für Polyphosphatgläser einen mittleren Abstand von 1,51 Å. Experimentelle Gründe für die Diskrepanz können ausgeschlossen werden: Läge eine Überlagerung mit einem möglichen Rest der Resonanzen von Brückensauerstoffen vor, würden zu kleine Abstände gemessen, da die Resonanzen der Brückensauerstoffe wegen ihrer Wechselwirkung mit den Kernspins zweier Phosphoratome wesentlich schneller dephasieren müssen als die Resonanzen der Trennstellensauerstoffe.

Der Einfluss der Satellitenübergänge kann auch weitestgehend ausgeschlossen werden, da mit selektiven Pulsen gearbeitet wurde. Die Wechselwirkung mit den Kernspins von weiter entfernten Phosphoratomten würde ebenfalls zu einer kleineren als der tatsächlichen Bindungslänge führen. Ein möglicher Grund für die Abweichung können B_1 -Feldinhomogenitäten sein: In Ref. [87] wird nachgewiesen, dass selbst kleinste Unterschiede in den B_1 -Feldstärken über das gesamte Volumen der Probe dazu führen können, dass die Wiedereinkopplungseffizienz für die Dipolwechselwirkung auf bis zu 90% sinkt, auch wenn Superzyklen zur Verbesserung wie XY-8 [88] benutzt werden.

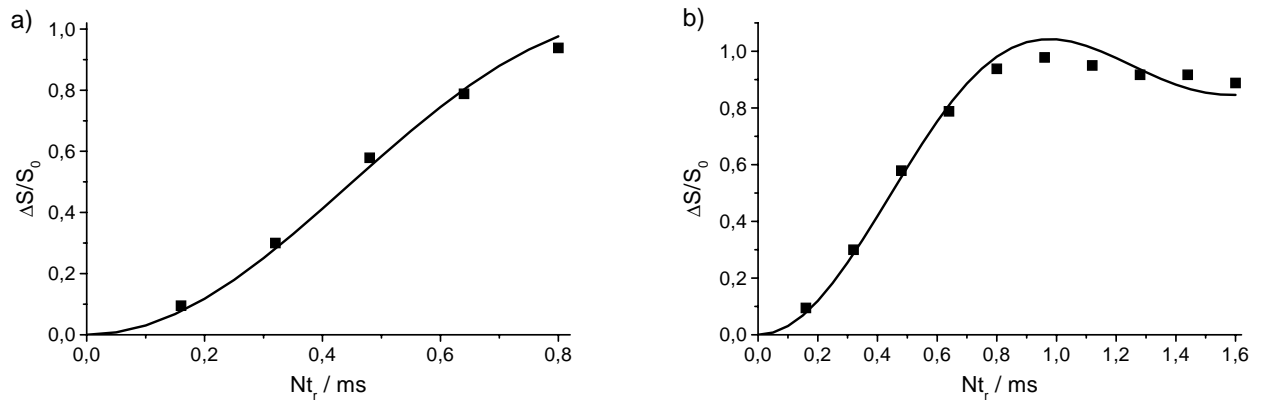


Abbildung 4.15: Fit der $^{17}\text{O}\{-^{31}\text{P}\}$ REDOR-Kurve für NaP55 mit a) fünf Punkten und b) zehn Punkten.

Dass die Dipolwechselwirkung zwischen Phosphor und dem Trennstellensauerstoff kleiner und damit die Bindungslänge zwischen den beiden Atomen größer ist in Glas NaP63, findet sich in Übereinstimmung mit der Tendenz der Röntgenbeugungsmessungen in Ref. [84], die mit zunehmender Depolymerisierung eine größere Bindungslänge P-O_{TS} finden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass in dem hier vorgestellten linienformverändernden Effekt, der auf der Abhängigkeit der Orientierung zwischen Quadrupoltensor und Dipoltensor beruht, das Potential liegt, weitergehende Strukturinformationen mit Hilfe von einfachen REDOR-Experimenten an Quadrupolkernen zu erhalten. Beispielsweise, wie vorgeführt, lässt sich bei bekannter Lage des Dipolvektors die Lage des Quadrupoltensors bestimmen und damit eine Voraussage über die Bindungsverhältnisse am Quadrupolkern treffen. Um die REDOR-Kurve zu erhalten, muss die Fläche unter den Spektren integriert werden. Die Abstände lassen sich dann wie üblich aus der REDOR-Kurve bestimmen.

4.2 Natriumborophosphatgläser

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier ^{17}O angereicherte Borophosphatgläser untersucht, deren nominelle Zusammensetzungen in Tab. 4.6 aufgeführt und schematisch in Abb. 4.16 dargestellt sind. Im Gegensatz zu den binären Phosphatgläsern konnte hier keine Analyse der tatsächlichen Zusammensetzung aus den ^{31}P MAS-Spektren erfolgen, da es für die Borophosphatgläsern noch keine allgemein gültigen Strukturmodelle gibt. Auf andere Methoden, die eine Zerstörung des Materials beinhaltet hätten, wurde wegen der limitierten Probenmenge verzichtet. Die Synthese wird im Anhang (Kap. A.4) skizziert. Aus Abb. 4.16 ist zu sehen, dass man bei der Strukturanalyse die untersuchten Gläser in zwei Gruppen einteilen kann: Erstens hat man das pseudobinäre Glassystem $(1-x)\text{NaPO}_3 \cdot x\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, das die drei Gläser NaBP0.1, NaBP0.2, NaBP0.33 und das binäre Phosphatglas NaP50 umfasst. Zweitens bilden die Gläser NaBP33 und NaBP0.2 eine Serie, in dem sich nur das Verhältnis des Netzwerkwandlers relativ zu den Netzbildnern ändert (pseudobinäres Glassystem $2x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-2x)\text{BPO}_4$). Man kann das kristalline Bororthophosphat (BPO_4) als Anfangspunkt dieser Serie miteinbeziehen. Damit hat man ein den Silberborophosphatgläsern (Tab. 5.3) vergleichbares System.

NaBP33	33, 3Na ₂ O · 33, 3B ₂ O ₃ · 33, 3P ₂ O ₅	
NaBP0.1	45, 9Na ₂ O · 16, 7B ₂ O ₃ · 37, 5P ₂ O ₅	= 0, 9NaPO ₃ · 0, 1Na ₂ B ₄ O ₇
NaBP0.2	43Na ₂ O · 28, 5B ₂ O ₃ · 28, 5P ₂ O ₅	= 0, 8NaPO ₃ · 0, 2Na ₂ B ₄ O ₇
NaBP0.33	40Na ₂ O · 40B ₂ O ₃ · 20P ₂ O ₅	= 0, 67NaPO ₃ · 0, 33Na ₂ B ₄ O ₇

Tabelle 4.6: Glasbezeichnungen und nominelle Zusammensetzung

Da es sich bei den Borophosphatgläsern um ein ternäres System handelt, sind zwei verschiedene Zusammensetzungsverhältnisse wichtig, um die Gläser einzuordnen: Zum einen das molare Verhältnis $k = [\text{B}_2\text{O}_3]/[\text{P}_2\text{O}_5]$ der beiden Netzbildner zueinander und zum anderen das molare Verhältnis $R = [\text{Na}_2\text{O}]/([\text{B}_2\text{O}_3] + [\text{P}_2\text{O}_5])$ des Netzwerkwandlers Na₂O zu beiden Netzbildnern. In Tab. 4.7 sind diese Verhältnisse für die untersuchten ^{17}O angereicherten Gläser aufgeführt.

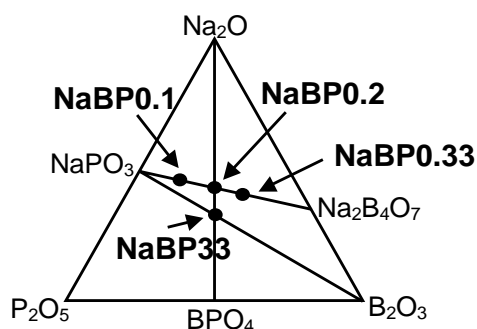


Abbildung 4.16: Nominelle Zusammensetzung der Natriumborophosphatgläser

	k	R
NaBP0.1	0,45	0,85
NaBP0.2	1	0,77
NaBP0.33	2	0,67
NaBP33	1	0,5

Tabelle 4.7: Relative Verhältnisse von Netzbildnern und Netzwerkwandlern in den Natriumborophosphatgläsern.

4.2.1 Einführung zu Borophosphatgläsern

In Borophosphatgläsern findet man neben PO_4 -Tetraedern als kleinste Struktur-Bausteine planare BO_3 -Gruppen und tetraedrische BO_4 -Gruppen, wie sie auch in Borat- und Borosilicatgläsern vorkommen (Abb. 4.17). Die relativen Anteile der beiden Boratgruppen haben in Boratgläsern großen Einfluss auf die Glaseigenschaften. Die BO_4 -Gruppen gewährleisten eine dreidimensionale Vernetzung, während mit den ebenen BO_3 -Gruppen nur eine zweidimensionale Vernetzung möglich ist. Je mehr BO_4 -Tetraeder im Vergleich zu BO_3 -Gruppen vorliegen, umso stabiler ist das Glas. Trennstellensauerstoffe bilden sich nach der heute akzeptierten Theorie nur an BO_3 -Gruppen [89].

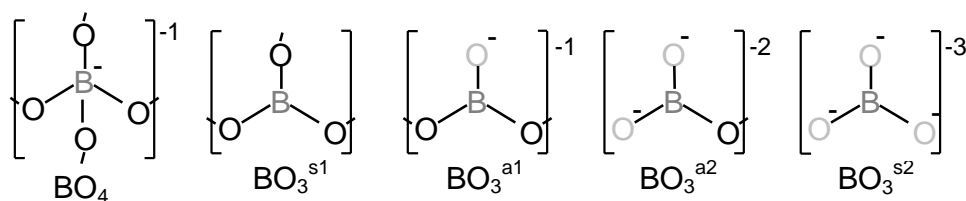


Abbildung 4.17: Schematische Darstellung der Boratgruppen, die in borathaltigen Gläsern vorkommen können. Die Trennstellensauerstoffe sind hellgrau, die Brückensauerstoffe schwarz.

Mit ^{11}B NMR-Spektroskopie lassen sich die Resonanzen der BO_3 - und BO_4 -Gruppen sehr einfach unterscheiden: BO_4 -Tetraeder besitzen aufgrund ihrer räumlichen Symmetrie nur eine sehr kleine Quadrupolkopplungskonstante (i.a. $C_Q < 0,85$ MHz [90]). Dagegen haben BO_3 -Gruppen wegen ihrer Planarität in allen benutzten B_0 -Feldstärken eine nicht zu vernachlässigende Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung (i.a. $C_Q = 2,45 \dots 2,75$ MHz [90]). Die unterschiedlichen Ladungen am Bor-Zentralatom beider Gruppen führen auch zu unterschiedlichen isotropen chemischen Verschiebungen.

Die einzelnen BO_3 -Gruppen lassen sich noch weiter unterscheiden durch die Anzahl ihrer Brückensauerstoffe. Allerdings sind die NMR-Parameter von BO_3 (abgesehen von der Quadrupolasymmetrie) für diese Veränderungen nicht sehr empfindlich [91]. Daher ist es nicht möglich, alle BO_3 -Resonanzen in einem 1D-NMR-Spektrum voneinander zu unterscheiden. Man kann sie aber wiederum in zwei Gruppen einteilen mit Hilfe der Quadrupolasymmetrie: Die BO_3 -Gruppen, die keine oder drei Brückensauerstoffe aufweisen, haben $\eta_Q \approx 0,2$ und werden daher symmetrisch genannt [90] (vgl. auch Abb. 4.17). Die anderen haben $\eta_Q \approx 0,5 \dots 0,8$ und werden asymmetrisch genannt.

Es gibt zwei Ansätze für Strukturmodelle: einmal in Kaliumborophosphatgläsern [30] und zum anderen in dem pseudo-binären Glassystem $(1-x)\text{NaPO}_3 \cdot x\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [92]. In beiden Modellen spielen sog. BPO_4 -Struktureinheiten eine große Rolle, BO_4 -Polyeder, die vier Phosphatgruppen als Nachbarn haben und damit ähnlich aufgebaut sind wie in kristallinem Bororthophosphat (vgl. Kap. 5.1). In ersterem wird anhand der relativen Zusammensetzung in BO_4 - und BO_3 -Gruppen ein Strukturmodell entwickelt, das die Kaliumborophosphatgläser als ein Netzwerk aus BPO_4 -Einheiten und je nach Zusammensetzung einem Phosphatnetzwerk oder einem Boratnetzwerk

beschreibt. Mit anderen Worten, die Borophosphatgläser bilden zumindest zwei mikroskopisch verschiedene Phasen. Dagegen wird in den Natriumborophosphatgläsern aus neu entstehenden Resonanzen in ^{31}P MAS-Spektren und neu entstehenden Schwingungsbanden in Ramanspektren die Schlussfolgerung gezogen, dass ein einheitliches Netzwerk entsteht mit einem hohen Verknüpfungsgrad zwischen Borat- und Phosphatgruppen.

4.2.2 Untersuchungen mit statischen Echospektren und MAS-Spektren

^{17}O statische Echospektren haben sich bei den ^{17}O NMR-Untersuchungen in binären Phosphatgläsern (Kap. 4.1) als wertvolle erste Informationsquelle erwiesen. Deswegen wurden in den Borophosphatgläsern ebenfalls als erstes statische Echospektren bei 9,4 T gemessen (Abb. 4.18).

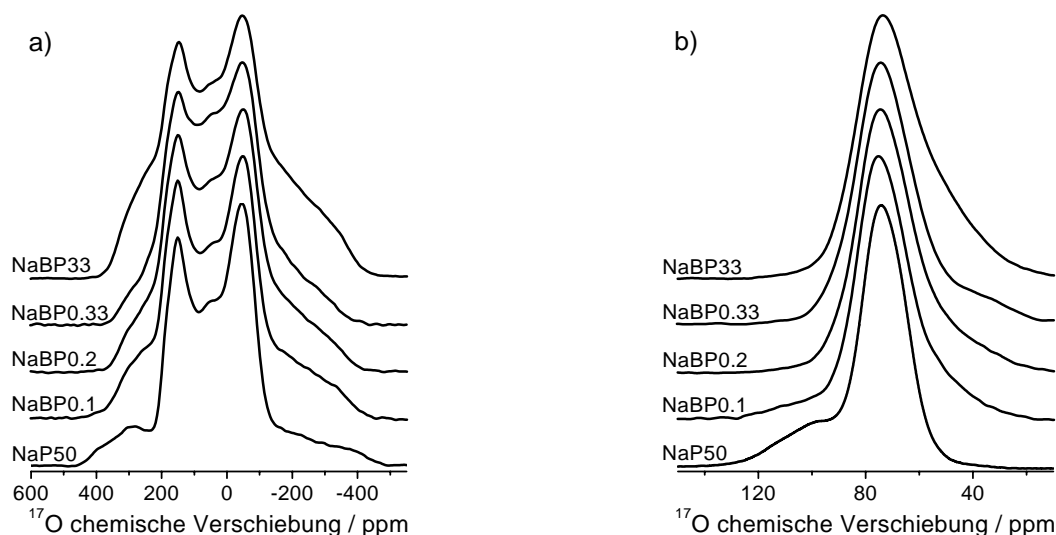


Abbildung 4.18: a) ^{17}O statische Echospektren bei 9,4 T. b) ^{17}O MAS-Echospektren bei 17,6 T. Die Spektren sind auf die maximale Amplitude normiert.

Auf den ersten Blick sind die Spektren der Phosphatgläser und der Borophosphatgläser kaum unterschiedlich: Es sind nur zwei signifikant verschiedene Resonanzen sichtbar. Die Resonanz mit der kleineren Quadrupolkopplungskonstante ist ohne größeren Unterschied zu den Trennstellensauerstoffen in den Phosphatgläsern und kann daher sofort Na...O-P-Sauerstoffen zugeordnet werden. Bei der Resonanz mit der größeren Quadrupolkopplungskonstante ergeben sich Unterschiede im Vergleich zu den binären Phosphatgläsern. Ein Fit mit zwei Linien (mit kleiner Quadrupolkopplungskonstante von $C_Q \approx 4,8$ MHz und mit großer Quadrupolkopplungskonstante von $C_Q \approx 7,2$ MHz) zeigt, dass die Resonanz mit großer Quadrupolkopplungskonstante um ca. 30–40 ppm in Richtung Hochfeld verschoben ist. Daraus folgt sofort, dass es sich hier nicht mehr um die Resonanz der gleichen Sauerstoffpositionen wie in den Phosphatgläsern, d.h. P-O-P Brückensauerstoffe, handeln kann.

Der Vergleich mit den aus Gl. (3.32) berechneten Quadrupolkopplungskonstanten zeigt, dass die

neue Resonanz mit $C_Q \approx 7,2$ MHz zu den Resonanzen der Brückensauerstoffe zählen muss (Tab. 4.8). Neben den P-O-P-Sauerstoffen, die bereits wegen der isotropen chemischen Verschiebung für die Zuordnung ausscheiden, kommen B-O-B-Sauerstoffe und B-O-P-Sauerstoffe für die Sauerstoffposition in Frage, da beide Resonanzen ähnliche Quadrupolkopplungskonstanten haben. Allerdings ist der in Natriumboratgläsern gemessene Wert für B-O-B-Resonanzen mit $C_Q = 5$ MHz wesentlich kleiner. Die isotrope chemische Verschiebung für die B-O-B-Resonanz kann in den Bereich fallen, in dem die isotrope chemische Verschiebung für die neue Resonanz liegt [93]. Für B-O-P-Resonanzen existieren bisher noch keine Untersuchungen hinsichtlich der ^{17}O NMR-Parameter. Geht man aber davon aus, dass der gemessene Wert für die Quadrupolkopplungskonstante die Bindungen realistischer beschreibt als die grobe Abschätzung aus Gleichung (3.32), die ja nur die Elektronegativitäten berücksichtigt und keine weiteren Parameter (vgl. auch Kap. 3.6) und nimmt man die Ergebnisse aus den doppelresonanten ^{11}B - ^{31}P NMR-Messungen (Kap. 5.4.4) hinzu, die einen großen Anteil von Bor-Phosphor-Korrelationen zeigen, kann man die Resonanz mit der größeren Quadrupolkopplungskonstante den B-O-P-Sauerstoffen zuordnen.

	C_Q (berechnet)	P_Q (gemessen)
P-O-P	7,4 MHz	7,9 MHz
B-O-P	7,0 MHz	-
B-O-B	6,5 MHz	5,1 MHz ^a / 5,0 MHz ^b
Na...O-P	3,7 MHz	4,2 MHz
Na...O-B	3,2 MHz	3,8 MHz ^a / 5,6 MHz ^b

Tabelle 4.8: Berechnete Quadrupolkopplungskonstanten (Gl. (3.32)) und gemessene Quadrupolprodukte für die Resonanzen der in den Natriumborophosphatgläsern möglichen Sauerstoffpositionen. Folgende Werte wurden zur Berechnung benutzt: $EN(\text{O})=3,44$, $EN(\text{P})=2,19$, $EN(\text{Na})=0,93$, $EN(\text{B})=2,04$. Die gemessenen Werte für die P-O-P- und Na...O-P-Resonanzen stammen aus der MQMAS-Messung des Metaphosphatglases (Tab. 4.3 bzw. Tab. 4.5), die Werte für die B-O-B- und Na...O-B-Resonanzen aus der MQMAS-Messung von Natriumboratgläsern mit nominellen Zusammensetzungen $67\text{Na}_2\text{O} \cdot 33\text{B}_2\text{O}_3$ (a) und $38\text{Na}_2\text{O} \cdot 62\text{B}_2\text{O}_3$ (b) [93]. Für die Trennstellsauerstoffe gilt $C_Q \approx P_Q$, für die Brückensauerstoffe muss man annehmen, dass der Wert für die Quadrupolkopplungskonstante bis zu einem Faktor von 0,9 kleiner sein kann als das Quadrupolprodukt.

Ein genauerer Vergleich zwischen Phosphatgläsern und Borophosphatgläsern lässt an einem Indiz erkennen, dass sich zumindest eine weitere Sauerstoffposition gebildet hat: Das „Tal“ zwischen den beiden Polstellen der Resonanzen der Trennstellsauerstoffe Na...O-P ist in allen Gläsern bis auf Glas NaBP0.1 deutlich höher als in dem binären Phosphatglas NaP50. Die Vermutung ist, dass darunter die Resonanz einer neuen Sauerstoffposition liegt, die mit der Na...O-P-Linie überlagert ist. Dafür kommen B-O-B-Sauerstoffe und Na...O-B-Sauerstoffe in Frage.

In den MAS-Echospektren, die bei 17,6 T aufgenommen wurden (Abb. 4.18), ist die unterschiedliche Lage der B-O-P-Resonanzen relativ zur Lage der P-O-P-Resonanzen deutlich zu sehen. Die B-O-P-Resonanzen überlappen mit der Na...O-P-Resonanz so, dass sie an der rechten Seite der Na...O-P-Linie sichtbar werden, während die P-O-P-Resonanzen mit der Na...O-P-Resonanz so

überlappen, dass sie an der linken Seite der Na...O-P-Linie sichtbar werden. Aus diesem Grunde kann man sofort erkennen, dass in einem der Borophosphatgläser, Glas NaBP0.1, noch ein Anteil an P-O-P-Brückensauerstoffen vorhanden ist. In den Gläsern mit höherem B_2O_3 -Gehalt ist das nicht der Fall.

Bereits in den Echospektren fällt auf, dass deutlich mehr B-O-P-Sauerstoffe in Glas NaBP33 zu finden sind als in jedem anderen der untersuchten Gläser. In Glas NaBP33 hat man am wenigsten Netzwerkwandleroxid vorliegen, daher ist zu erwarten, dass in diesem Glas besonders viele Brückensauerstoffe im Vergleich zu Trennstellensauerstoffen vorliegen. Der Großteil dieser Brückensauerstoffe gehört also zu den B-O-P-Sauerstoffen.

4.2.3 Zuordnung der Sauerstoffresonanzen

Um mehr Informationen über die Brücken- und Trennstellensauerstoffe in den verschiedenen Glaszusammensetzungen zu erhalten, müssen NMR-Spektren aufgenommen werden, bei denen die Anisotropie der Quadrupolwechselwirkung verschwindet. Als Methode dafür wurde wiederum die MQMAS-Technik angewandt.

Um eine gute Auflösung zu erhalten, wurden für die Natriumborophosphatgläser MQMAS-Spektren im Hochfeld bei 17,6 T aufgenommen. In allen Gläsern sind zunächst drei verschiedene Sauerstoffresonanzen unterscheidbar (Abb. 4.19 b)). Die Resonanzen bei $\delta_{MQMAS} = 90$ ppm und bei $\delta_{MQMAS} = 140$ ppm (letztere nur in Glas NaBP0.1) entsprechen nach dem Vergleich mit den MQMAS-Spektren der Phosphatgläser (Abb. 4.6 b)) den Resonanzen der Na...O-P- und der P-O-P-Sauerstoffe. Die Resonanz bei $\delta_{MQMAS} = 112$ ppm kann aufgrund ihrer großen Intensität im Vergleich zu den 1D-Spektren in Kap. 4.2.2 den B-O-P-Sauerstoffen zugeordnet werden. Die Resonanz bei $\delta_{MQMAS} = 69$ ppm kann nicht so einfach bestimmt werden, es bleiben als mögliche Sauerstoffpositionen aber nur Na...O-B- und B-O-B-Sauerstoffpositionen. Eine Berechnung aus den Linienschwerpunkten der Summenprojektionen auf beide MQMAS-Achsen mit Gl. (4.1) und (4.2) ergibt als NMR-Parameter: $\delta_{iso} = (60, 7 \pm 2, 0)$ ppm und $P_Q = (4, 7 \pm 0, 2)$ MHz.

In den MQMAS-Spektren bei 9,4 T dagegen sind bei allen Gläsern auf den ersten Blick nur zwei Resonanzen erkennbar (Abb. 4.19 a)). Ein Vergleich mit den Linienlagen in Phosphatgläsern (Abb. 4.6 a)) untermauert die Zuordnung der Sauerstoffresonanz bei $\delta_{MQMAS} = 104$ ppm als Resonanz der Na...O-P-Sauerstoffe. Die Resonanz bei $\delta_{MQMAS} = 150$ ppm ist die Resonanz der B-O-P-Sauerstoffe. Eine weitere Resonanz ist im Höhenlinienspektrum in Abb. 4.19 a) nicht zu sehen.

Der erste Schritt zur Zuordnung der Resonanz bei $\delta_{MQMAS} = 69$ ppm im 17,6 T Spektrum nimmt wieder Gl. (3.32) zu Hilfe. In Tab. 4.8 finden sich berechnete Quadrupolkopplungskonstanten von $C_Q = 3,7$ MHz für die Na... O-B-Resonanz (entsprechend $P_Q \approx 3,7$ MHz) und $C_Q = 6,5$ MHz für die B-O-B-Resonanz (damit $P_Q = 6,5 \dots 7,5$ MHz, abhängig von der Quadrupolasymmetrie).

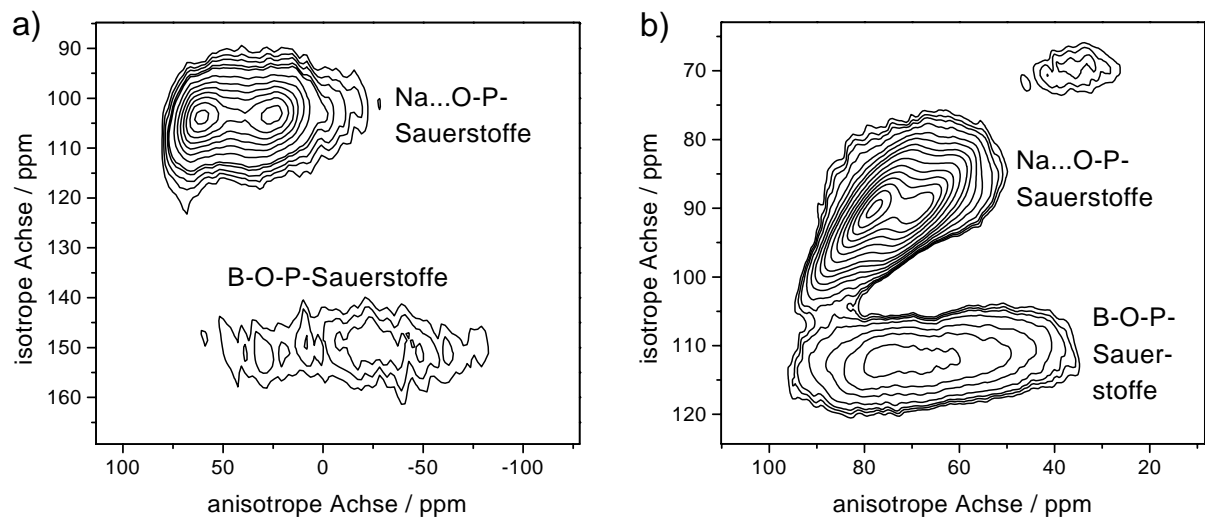


Abbildung 4.19: ^{17}O MQMAS-Spektren für Glas NaBP0.2 a) bei 9,4 T und b) bei 17,6 T. Die Zuordnung der dritten Resonanz in b) erfolgt im Text.

Die Resonanz bei $\delta_{\text{MQMAS}} = 69$ ppm hat ein Quadrupolprodukt von $P_Q = 4,7$ MHz, was zwischen den beiden berechneten Werten liegt. Schaut man sich allerdings die aus ^{17}O MQMAS-Spektren in Natriumboratgläsern experimentell bestimmten Quadrupolprodukte für Na...O-B- und B-O-B-Resonanzen [93] an, stellt man fest, dass auch Na...O-B-Resonanzen Quadrupolprodukte bis immerhin $P_Q = 5,6$ MHz haben können. Dagegen finden sich als gemessene Quadrupolprodukte für die Resonanzen der B-O-B-Sauerstoffe Werte zwischen $P_Q = 5,0$ MHz und $P_Q = 5,6$ MHz (vgl. auch Tab. 4.8). Eine eindeutige Zuordnung ist damit also nicht zu treffen.

Um die Resonanz zu identifizieren, braucht man daher noch mehr Informationen. Aus Ref. [93] kennt man auch die isotropen chemischen Verschiebungen für die Sauerstoffpositionen in Natriumboratgläsern verschiedener Zusammensetzung. Ein direkter Vergleich der Linienpositionen in den MQMAS-Spektren ist zwar nicht möglich, da in der Referenz eine andere Scherkonvention (vgl. z.B. [94]) und eine andere B_0 -Feldstärke benutzt wurde, aber man kann sich aus Quadrupolprodukt und isotroper chemischer Verschiebung für alle in Ref. [93] gefundenen Sauerstoffpositionen mittels Gl. (3.6) die Lagen der Resonanzen in den isotropen Spektren für die hier benutzte Scherkonvention ausrechnen (Abb. 4.20 b)). Danach liegen im Spektrum bei 17,6 T beide Na...O-B-Resonanzen in der Nähe der unbekannten Resonanz, die B-O-B-Resonanzen dagegen um mindestens 10 ppm ins Tieffeld verschoben, zwischen der Na...O-P- und der B-O-P-Resonanz. Der Schluss, dass es sich um eine Na...O-B-Resonanz mit ähnlichen Parametern wie für das $38\text{Na}_2\text{O} \cdot 62\text{B}_2\text{O}_3$ -Glas handelt, liegt nahe. Die Zuordnung zu den Na...O-B-Sauerstoffen steht auch im Einklang mit den ^{11}B -MAS-Spektren (Fig. 5.22): In allen Gläsern werden BO_3 -Resonanzen gefunden, allerdings ist deren Anteil im Glas NaBP0.1 sehr klein. Die vorherrschende Lehrmeinung (vgl. Kap. 4.2.1) ist, dass Trennstellensauerstoffe nicht an BO_4 -Gruppen, sondern nur an BO_3 -Gruppen vorkommen. Das bedeutet, dass im Glas NaBP0.1 nur ein verschwindend geringer Anteil an Na...O-B-Sauerstoffen vorliegt. Tatsächlich wird in diesem Glas kaum Intensität

bei $\delta_{MQMAS} = 69$ ppm gefunden.

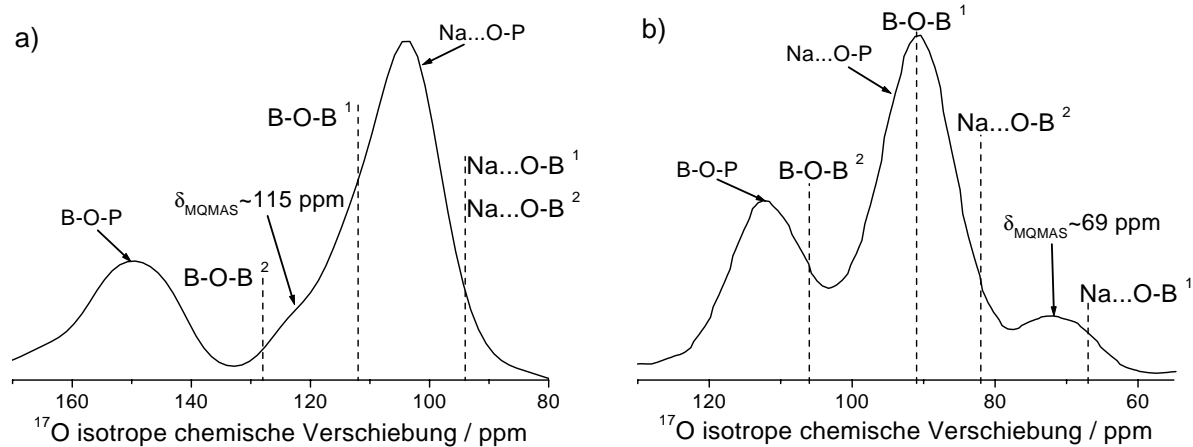


Abbildung 4.20: ^{17}O isotrope Spektren für Glas NaBP0.33 a) bei 9,4 T und b) bei 17,6 T. Eingezeichnet sind die nach experimentellen Fitparametern berechneten Positionen für Na...O-B- und B-O-B-Resonanzen in Natriumboratgläsern der Zusammensetzung $67\text{Na}_2\text{O} \cdot 33\text{B}_2\text{O}_3$ (1) und $38\text{Na}_2\text{O} \cdot 62\text{B}_2\text{O}_3$ (2) [93]

Berechnet man die Lage der verschiedenen Na...O-B-Resonanzen aus Ref. [93] für das isotrope Spektrum bei 9,4 T (Abb. 4.20 a)), erkennt man, dass sie zusammenfallen und an der rechten Seite der Na...O-P-Linie auftauchen, sich mit dieser aber überlagern. Errechnet man die Lage der unbekannten Resonanz aus den Natriumborophosphatgläsern für das 9,4 T-Spektrum mit den oben ermittelten Parametern, erhält man $\delta_{MQMAS} = 87$ ppm. Im Glas NaBP0.33 taucht im isotropen Spektrum bei 9,4 T tatsächlich eine weitere Resonanz auf, allerdings wesentlich weiter ins Tieffeld verschoben bei $\delta_{MQMAS} \approx 115$ ppm als Schulter an der linken Seite der Na...O-P-Resonanz. Sie liegt in dem Bereich, der von den beiden B-O-B-Resonanzen aus Ref. [93] markiert wird. Mit Hilfe der experimentellen Parametern aus den Natriumboratgläsern ist es also sinnvoll, der Linie bei $\delta_{MQMAS} = 69$ ppm bei 17,6 T den Na...O-B-Resonanzen zuzuordnen, und der Linie bei $\delta_{MQMAS} \approx 115$ ppm bei 9,4 T den B-O-B-Resonanzen. Da nach Ref. [67] die isotrope chemische Verschiebung für größere Kationen abgeschirmt ist, wird die Zuordnung durch das Verhalten $\delta_{iso}(\text{Na...O-B}) < \delta_{iso}(\text{B-O-B})$ noch untermauert. Damit findet man also Na...O-B-Sauerstoffe in allen Gläsern mit einem molaren Verhältnis von $k \geq 1$, und B-O-B-Sauerstoffe mit Sicherheit nur in Glas NaBP0.33. Letzteres ist auch in Übereinstimmung mit Ref. [35], in denen B-O-B-Sauerstoffe erst in Gläsern mit einem molaren Verhältnis von $k > 1$ gefunden werden.

Eine Erklärung für das überraschend hohe Quadrupolprodukt von $P_Q = 5$ MHz für Na...O-B-Resonanzen, das den aus Gl. (3.32) errechneten Wert für C_Q um mehr als 2 MHz überschreitet (für die Resonanzen der Trennstellensauerstoffen gilt i.a. $P_Q \approx C_Q$), wird in Ref. [93] geboten. Dabei wird argumentiert, dass in den Natriumboratgläsern mit geringerem B_2O_3 -Gehalt die Na^+ -Ionen im Mittel näher an den Trennstellensauerstoffen liegen und damit zu einer höheren Quadrupolkopplungskonstante an den Sauerstoffen führen. Wie man am Gehalt von Na_2O in den hier untersuchten Natriumborophosphatgläsern erkennen kann (vgl. Tab. 4.7), entspricht die Situation eher

	δ_{iso} (ppm)	P_Q (MHz)
Na...O-P	$83,3 \pm 2,0$	$4,2 \pm 0,2$
B-O-P	$93,3 \pm 2,0$	$7,1 \pm 0,2$
Na...O-B	$60,7 \pm 2,0$	$4,7 \pm 0,2$

Tabelle 4.9: ^{17}O NMR-Parameter, berechnet aus dem MQMAS-Spektrum des Glases NaBP33 bei 17,6 T.

der in dem Natriumboratglas mit niedrigerem Netzwerkwandlergehalt. Deshalb erhält man auch ähnliche Parameter für die Na...O-B-Resonanz.

Aus den MQMAS-Spektren bei 17,6 T kann man erstmalig die ^{17}O NMR-Parameter der B-O-P-Resonanz bestimmen, sie sind in Tab. 4.9 gezeigt mit den Parametern von Na...O-P- und Na...O-B-Resonanzen. Die Parameter der P-O-P-Resonanz lassen sich aus dem Spektrum des Glases NaBP0.1 wegen der geringen Intensität nicht ohne großen Fehler bestimmen. Auch die Parameter der B-O-B-Resonanzen sind aus Glas NaBP0.33 nicht bestimmbar, da die B-O-B-Resonanzen auch im 9,4 T MQMAS-Spektrum eine große Überlagerung mit den Na...O-P-Resonanzen aufweisen und ihre Linienschwerpunkte somit nicht eindeutig bestimmbar sind.

Das Verhältnis der beiden Trennstellensauerstoffe in einem isotropen Spektrum kann in guter Näherung als quantitativ betrachtet werden, da sie sehr ähnliche NMR-Parameter haben und daher ihre Anregung als gleich angenommen werden kann. Daher kann man in allen Gläsern außer Glas NaBP0.33, in dem eine signifikante Überlagerung von B-O-B-Resonanzen mit der Na...O-P-Resonanz vorliegt, dieses Verhältnis ausrechnen und daraus eine Tendenz ableiten. Im Glas NaBP0.1 kann keine Na...O-B-Resonanz detektiert werden, d.h. Trennstellensauerstoffe werden bei kleinem x praktisch nur an den Phosphatgruppen gebildet. Im Glas NaBP33 ist das Verhältnis Na...O-P- zu Na...O-B-Sauerstoffen ungefähr 6,7 und im Glas NaBP0.2 ungefähr 6,0. Daraus kann man ableiten, dass die Na^+ -Ionen mit zunehmendem Gehalt an Na_2O eine immer größer werdende Tendenz zeigen, auch an den Boratgruppen Trennstellen zu erzeugen. Beide Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der ^{11}B NMR-Spektroskopie (Kap. 5.4.1).

Die isotropen Spektren (Abb. 4.21) bergen, ähnlich wie im Fall der Phosphatgläser, noch etwas mehr Informationen hinsichtlich der verschiedenen Sauerstoffpositionen. Durch die Überlagerungen mit den Na...O-B- und B-O-B-Resonanzen wird die Aussagekraft der Verschiebungen bei den Na...O-P-Resonanzen etwas eingeengt, und im wesentlichen kann man Aussagen über die B-O-P-Resonanzen machen. Hier sieht man, wie sich der Peak von NaBP0.1 über NaBP0.2 bis zu NaBP0.33 zunehmend ins Tieffeld verschiebt (Abb. 4.21 a)). Wie in den ^{11}B NMR-Spektren in Kap. 5.4.1 gezeigt wird, gibt es zwischen den Zusammensetzungen Unterschiede im Verhältnis der BO_4 -Gruppen zu den BO_3 -Gruppen zueinander. Beide können mit Phosphatgruppen verbunden sein (Kap. 5.4.4); die unterschiedliche Verteilung von Ladungen an beiden Gruppen muss Auswirkungen auf die ^{17}O NMR-Parameter der B-O-P-Resonanzen haben. Bei unterschiedlichen Intensitätsverhältnissen der beiden Boratgruppen ergeben sich unterschiedliche Intensitätsverhältnisse zwischen $\text{B}^{\text{III}}\text{-O-P}$ und $\text{B}^{\text{IV}}\text{-O-P}$ -Resonanzen und damit auch unterschiedliche Peakpositio-

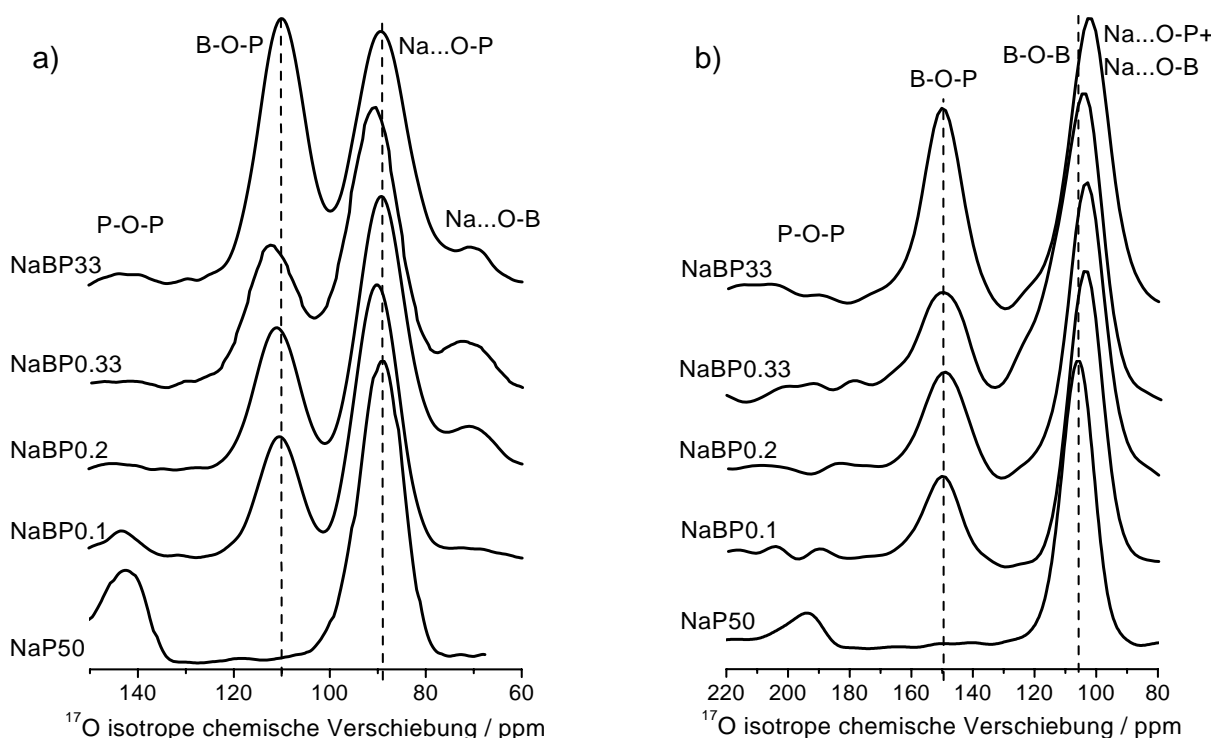


Abbildung 4.21: ^{17}O isotrope Spektren a) bei 17,6 T und b) bei 9,4 T, jeweils auf die maximale Amplitude normiert. Die Linien sollen helfen, die Peakpositionen von B-O-P- und Na...O-P-Resonanz zwischen den verschiedenen Zusammensetzungen zu vergleichen.

nen der B-O-P-Gesamtlinie. Es ist auch denkbar, dass die Verschiebung der Peakpositionen auf weniger große Unterschiede in Borat- oder Phosphatgruppen zurückzuführen ist, die mit Änderungen der Bindungspartner in zweiter Koordinationssphäre zusammenhängt. Die Unterschiede bei den Na...O-P-Resonanzen kann man ebenfalls in Zusammenhang bringen mit Unterschieden in den ^{31}P -Spektren (Kap. 5.4.2): Die Resonanzen in den verschiedenen Glaszusammensetzungen bestehen aus den Resonanzen unterschiedlicher Phosphatpolyeder, deren Trennstellensauerstoffe wegen der unterschiedlichen Ladungen am zentralen P-Atom ebenfalls kleine Unterschiede aufweisen müssen. Ähnliche Verschiebungen, die dann auf unterschiedliche Bindungslängen zurückgeführt wurden, wurden ja auch bei der Na...O-P-Resonanz in den binären Phosphatgläsern beobachtet (Kap. 4.1.3).

Es fällt auch auf, dass die Resonanzen bestimmter Sauerstoffpositionen in verschiedenen Gläsern unterschiedliche Linienbreiten aufweisen. Der Grund dafür ist, dass unterschiedliche Untergruppen für die jeweilige Sauerstoffposition in den verschiedenen Gläsern auftauchen. Diese Untergruppen sind wiederum ein Resultat von unterschiedlichen Nachbarn in dritter Koordinationssphäre. In Glas NaBP33 fallen deutlich größere Linienbreiten als in den anderen Gläsern auf. Analog zur größeren Verteilung von Sauerstoffpositionen gibt es auch wesentlich größere Verteilungen in den Bor- und Phosphorpositionen in diesem Glas, sichtbar in den ^{11}B bzw. ^{31}P MAS-Spektren (Kap. 5.4.1 / 5.4.2). In diesem Glas existiert also eine besondere Vielfalt von Strukturmotiven.

5 ^{11}B und ^{31}P NMR-Spektroskopie in ternären Borophosphatgläsern

5.1 Kristalline Borophosphate

Gängige Strukturmodelle für Gläser sagen vorher, dass sie aus Koordinationspolyedern bestehen, die auch in kristallinen Stoffen ähnlicher Zusammensetzung zu finden sind [1]. Der Unterschied besteht danach nur darin, wie sich diese Polyeder miteinander verknüpfen. Für das Erkennen größerer Struktur-Motive (wie z.B. einer Diphosphateinheit, also zweier aneinander geknüpfter PO_4 -Tetraeder) ist es oft von Nutzen, die Struktur-Motive von kristallinen Stoffen ähnlicher Zusammensetzung unter die Lupe zu nehmen. Daher ist es sinnvoll, auch kristalline Vergleichsmaterialien mit NMR-Spektroskopie zu untersuchen.

Die erste Vergleichssubstanz für die Borophosphatgläser ist kristallines Bororthophosphat (BPO_4), das eine SiO_2 -ähnliche Struktur aufweist, bei der alternierend ein Si-Atom durch ein Boratom und das nächste durch ein Phosphoratom ersetzt ist [95]. Damit hat jedes Boratom vier Phosphoratom in der zweiten Koordinationssphäre und jedes Phosphoratom vier Boratome in der zweiten Koordinationssphäre. Diese Struktur ist energetisch günstig, da so das $\text{PO}_{4/2}^+$ -Ion die Ladung des $\text{BO}_{4/2}^-$ -Ions ausgleicht. Eigene NMR-Messungen bestätigen die Existenz einer einzigen Phosphorposition bzw. einer einzigen Borposition. Die ^{11}B NMR-Parameter können aus einem ^{11}B MQMAS-Spektrum bestimmt werden, indem man Gl. (3.5) und (3.6) für $I = \frac{3}{2}$ folgendermaßen umformt:

$$P_Q = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{170}{3}} \nu_0 10^{-3} \sqrt{\delta_{\text{MQMAS}} - \delta_{\text{MAS}}} \quad (5.1)$$

$$\delta_{\text{iso}} = \frac{17}{27} \delta_{\text{MQMAS}} + \frac{10}{27} \delta_{\text{MAS}}, \quad (5.2)$$

und in die so gewonnenen Gleichungen die Linienschwerpunkte einsetzt. Die in Tab. 5.1 aufgelisteten ^{11}B und ^{31}P NMR-Parameter sind in Übereinstimmung mit Literaturdaten (z.B. [28, 5]).

Die zweite Vergleichssubstanz ist ein kristallines Natriumborophosphat mit der Summenformel $\text{Na}_5\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}$. Die Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung zeigt, dass Bor nur in BO_4 -Tetraedern vorliegt. Diese weisen jeweils drei Bindungen zu PO_4 -Tetraedern und eine Bindung zu einem weiteren BO_4 -Tetraeder auf [96]. Die PO_4 -Tetraeder haben jeweils zwei Brücken zu zwei BO_4 -Tetraedern und zwei Trennstellen. Durch diese Vernetzung kommt eine kettenartige Struktur zustande. Nach den Röntgendaten gibt es zwei kristallographisch verschiedene Borpositionen und drei kristallographisch verschiedene Phosphorpositionen (Abb. 5.1). Tatsächlich findet man in den ^{31}P MAS-Spektren drei verschiedene Phosphorresonanzen und in den ^{11}B MAS-Spektren zwei verschiedene Borresonanzen. Aufgrund der kristallographisch bestimmten Struktur, die die Phosphorpositionen P_1 und P_2 (s. Abb. 5.1) als sehr ähnlich ausweist, kann man annehmen, dass die

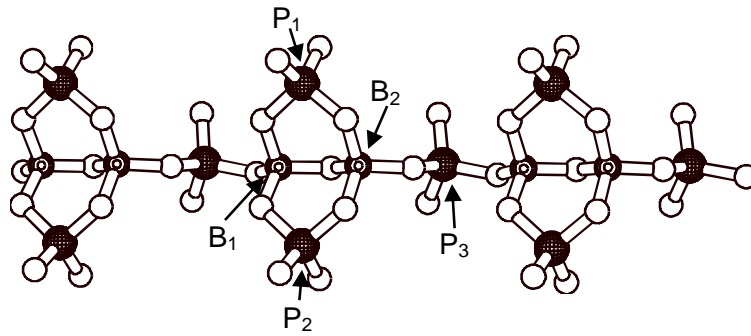


Abbildung 5.1: Darstellung der Kettenstruktur von kristallinem $\text{Na}_5\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}$. Die Na^+ -Ionen wurden zur übersichtlichen Darstellung weggelassen.

beiden Resonanzen mit ähnlicher isotroper chemischer Verschiebung zu diesen beiden Phosphoratomen gehören. Unterschiede in der Ladung am Phosphoratom sind (bei gleichen Nachbarn in der zweiten Koordinationssphäre) im wesentlichen auf unterschiedliche Bindungslängen zwischen dem Phosphoratom und den Trennstellensauerstoffen zurückzuführen [97]. Damit wird die vorherige Annahme bestärkt, und es kann die Zuordnung in Tab. 5.1 getroffen werden. Nach der Trennung der beiden BO_4 -Linien mittels der MQMAS-Technik zeigt die Bestimmung der NMR-Parameter, dass die entschirmtere der beiden Linien ein relativ großes Quadrupolprodukt aufweist. Die beiden BO_4 -Tetraeder unterscheiden sich durch die Stärke der Störung der Tetraeder-Symmetrie. So kann man die entschirmtere Resonanz B_2 zuordnen, das innerhalb des stärker deformierten Tetraeders liegt.

	δ_{iso} [ppm]		δ_{iso} [ppm]	P_Q [MHz]
P_1 (BPO_4)	-30,2	B_1 (BPO_4)	-4,1	0,3
P_1 ($\text{Na}_5\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}$)	-2,1	B_1 ($\text{Na}_5\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}$)	-2,6	0,3
P_2 ($\text{Na}_5\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}$)	0,7	B_2 ($\text{Na}_5\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}$)	-0,4	0,6
P_3 ($\text{Na}_5\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}$)	-8,1			

Tabelle 5.1: Auflistung der gemessenen ^{31}P und ^{11}B NMR-Parameter in den kristallinen Borophosphaten. Die Fehlergrenzen für die isotrope chemische Verschiebung betragen $\pm 0,5$ ppm, für das Quadrupolprodukt $\pm 0,1$ MHz.

Aus Tab. 5.1 kann man ersehen, dass Unterschiede in den isotropen chemischen Verschiebungen bei den BO_4 -Gruppen nicht eindeutig auf eine bestimmte Änderung in der Struktur hinweisen: B_1 in BPO_4 und B_1 in $\text{Na}_5\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}$ unterscheiden sich um ungefähr 2 ppm, die beiden Borpositionen in $\text{Na}_5\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}$ ebenfalls. Der Unterschied zwischen dem ersten Paar besteht in der Anzahl der Phosphatgruppen, die an die BO_4 -Tetraeder gebunden sind, der Unterschied zwischen dem zweiten Paar aber allein in der Geometrie am BO_4 -Tetraeder. Bei der Interpretation der isotropen chemischen Verschiebungen in den Borophosphatgläsern ist also Vorsicht geboten.

5.2 Bleiborophosphatgläser

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit NMR-Spektroskopie erstmalig Bleiborophosphatgläser mit der Summenformel $50\text{PbO} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (50 - x)\text{P}_2\text{O}_5$ untersucht, bei denen das molare Verhältnis R des Netzwerkwandlers zu den beiden Netzwerkbildnern konstant auf 1 gehalten und das molare Verhältnis k der beiden Netzwerkbildner zueinander mit x sukzessive erhöht wurde (Tab. 5.2). Damit kann man diese Serie auch als pseudobinäres Glassystem $x\text{Pb}(\text{BO}_2)_2 \cdot (50 - x)\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ auffassen. Eine kurze Beschreibung der Synthese findet sich im Anhang (Kap. A.4).

Glasname	nominelle Zusammensetzung	k
PbP	$50\text{PbO} \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$	-
PbBP0545	$50\text{PbO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 45\text{P}_2\text{O}_5$	0,11
PbBP1040	$50\text{PbO} \cdot 10\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{P}_2\text{O}_5$	0,25
PbBP1535	$50\text{PbO} \cdot 15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 35\text{P}_2\text{O}_5$	0,43
PbBP2030	$50\text{PbO} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{P}_2\text{O}_5$	0,67
PbBP2525	$50\text{PbO} \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{P}_2\text{O}_5$	1
PbBP4505	$50\text{PbO} \cdot 45\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{P}_2\text{O}_5$	9
PbB	$50\text{PbO} \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3$	-

Tabelle 5.2: Glasbezeichnungen, nominelle Zusammensetzung und molares Verhältnis $k = [\text{B}_2\text{O}_3]/[\text{P}_2\text{O}_5]$ für die Bleiborophosphatglas-Serie.

5.2.1 Untersuchung der Boratgruppen

Das relative Verhältnis von BO_3 -Gruppen zu BO_4 -Gruppen hat großen Einfluss auf die Eigenschaften (vgl. Kap. 4.2.1). Daher ist die genauere Untersuchung der Boratgruppen mittels hochauflösender ^{11}B NMR-Spektroskopie ein unverzichtbarer Schritt bei der Strukturaufklärung.

In den MAS-Spektren bei 9,4 T überlagern sich BO_3 - und BO_4 -Resonanzen (Abb. 5.2). Ein Fit der Spektren ist somit nicht eindeutig zu bewerkstelligen, da v.a. nicht zu erkennen ist, wie viele BO_3 - und BO_4 -Resonanzen vorliegen. Allerdings lassen Schultern bei der BO_4 -Resonanz in einigen der Gläser die Schlussfolgerung zu, dass man hier zumindest mehrere BO_4 -Gruppen vorliegen hat.

Die BO_4 -Resonanzen finden sich in den verschiedenen Borophosphatgläsern in einem Bereich von 0 ppm bis -4,2 ppm. Auffallend ist die Verschiebung des Schwerpunkts der BO_4 -Resonanzen ins Tieffeld bei Erhöhung des molaren Verhältnisses k , bis beim Glas PbBP4505 die BO_4 -Linie mit 0 ppm fast die gleiche Lage aufweist wie im reinen Metaboratglas mit 0,2 ppm. Bei -4,2 ppm findet sich auch die Resonanz der BO_4 -Gruppen in kristallinem Bororthophosphat (Kap. 5.1). Die BO_4 -Gruppe in Metaboratglas, die an vier Boratgruppen gebunden ist, und die BO_4 -Gruppe in Bororthophosphat, die an vier Phosphatgruppen gebunden ist, grenzen also den Bereich der in der Bleiborophosphatglas-Serie möglichen Gruppen auf beiden Seiten ein. Nach der heute akzeptierten Theorie sind in Boratgläsern BO_4 -Gruppen immer an vier weitere Boratgruppen gebunden

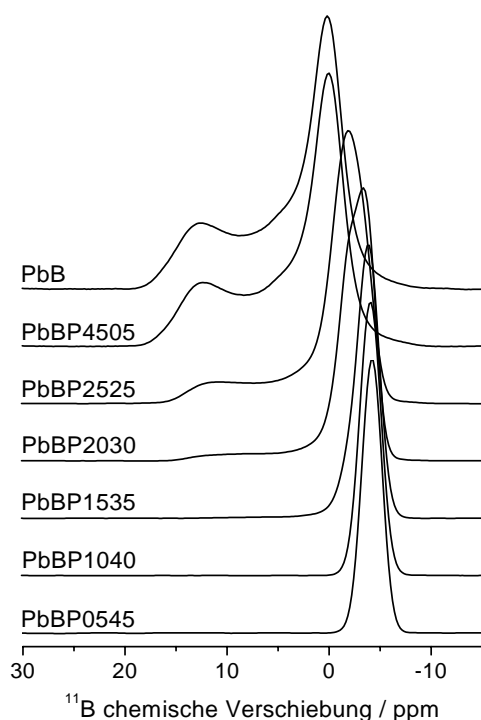


Abbildung 5.2: ^{11}B MAS-Spektren der Borophosphatgläser bei 9,4 T, jeweils normiert auf die maximale Amplitude.

und weisen keine Trennstellen auf (Kap. 4.2.1). Mit anderen Worten, eine Änderung der isotropen chemischen Verschiebung einer BO_4 -Resonanz muss immer mit dem Ersatz einer Brücke zu einem weiteren Koordinationspolyeder durch die Brücke zu einem anderen Koordinationspolyeder verbunden sein und nicht mit einer Trennstellenbildung. Berücksichtigt man nun noch, dass eine kleine Änderung der Quadrupolparameter praktisch keinen Einfluss auf die isotrope Verschiebung δ_{MAS} einer BO_4 -Resonanz hat, so kann man in den Borophosphatgläsern die BO_4 -Resonanzen mit verschiedenen isotropen Verschiebungen δ_{MAS} erklären als die Resonanzen von BO_4 -Gruppen mit verschiedener Anzahl von Brücken zu Phosphatgruppen. Je weniger P_2O_5 relativ zu B_2O_3 zur Verfügung steht, umso weiter ins Tieffeld verschoben befindet sich die BO_4 -Resonanz.

BO_3 -Gruppen findet man erst ab dem Glas PbBP1535, ihr relativer Anteil an den Boratgruppen nimmt rapide mit steigendem molaren Verhältnis k zu. Weitere Aussagen lassen sich aufgrund der Überlagerung der BO_3 - mit der BO_4 -Resonanz aus den MAS-Spektren bei 9,4 T in Abb. 5.2 vorerst nicht treffen. Um dann die verschiedenen Borresonanzen voneinander zu trennen, wurden ^{11}B MQMAS-Spektren bei 9,4 T aufgenommen. Mit der MQMAS-Technik lassen sich auch die Verteilungen von NMR-Parametern verschiedenen Ursprungs sehr einfach trennen und analysieren (vgl. Kap. 3.2). Zur Untersuchung der verschiedenen Boratgruppen wurden jeweils zwei MQMAS-Spektren aufgenommen, jeweils eins optimiert für die BO_3 -Resonanz und eins optimiert für die BO_4 -Resonanz, da die optimalen Pulslängen für Anregung bzw. Konversion der Tripelquanten von der Quadrupolwechselwirkung abhängig sind (vgl. Kap. 3.2). Ein einzelnes Spektrum aufzunehmen, das nur für die BO_3 -Resonanz optimiert ist, kann dazu führen, dass man Details an der BO_4 -Resonanz übersieht (vgl. auch Abb. 5.3 und 5.4).

Bis auf Glas PbBP4505 enthalten alle mit der MQMAS-Technik untersuchten Gläser zwei ver-

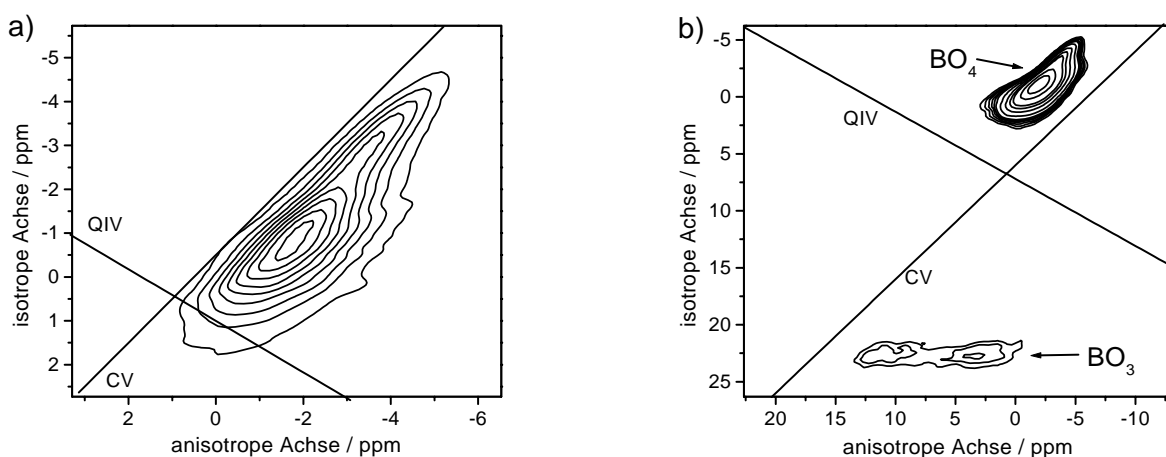


Abbildung 5.3: ^{11}B MQMAS-Spektren von Glas PbBP2525 bei 9,4 T, a) auf die BO_4 -Resonanzen optimiert, b) auf die BO_3 -Resonanzen optimiert. Parallelen zur CV- und zur QIV-Achse sind eingezeichnet.

schiedene BO_4 -Gruppen, die hier der Einfachheit halber als BO_4^1 - (statt abgeschirmtere) und BO_4^2 -Gruppen (statt entschirmtere) bezeichnet werden sollen (zur Bezeichnung vgl. Abb. 5.4). Sie zeigen beide jeweils eine große Verteilung in ihren chemischen Verschiebungen (Abb. 5.3), die sich in Verbindung bringen lässt mit einer Verteilung von Struktur-Parametern wie z.B. Bindungslängen. Erkennbar ist auch, dass die BO_4^2 -Resonanz eine leichte Verteilung in Quadrupolparametern aufweist, was bei der BO_4^1 -Resonanz nicht der Fall ist. Diese Beobachtung gilt für alle Gläser, in denen zwei BO_4 -Gruppen vorkommen. In Glas PbBP4505 findet sich dagegen nur eine BO_4 -Resonanz. Da die isotrope chemische Verschiebung, die wie bei den kristallinen Borophosphaten aus Gl. (5.2) bestimmt wurde, für diese Resonanz deutlich verschieden ist von den Werten für die BO_4^1 - und die BO_4^2 -Resonanz (Abb. 5.5), muss es sich bei der BO_4 -Gruppe in Glas PbBP4505 um eine dritte BO_4 -Gruppe handeln, die im folgenden als BO_4^3 -Gruppe bezeichnet wird. Auffallend ist, dass die BO_4^3 -Resonanz im MAS-Spektrum fast die gleiche Lage aufweist wie die BO_4 -Resonanz im binären Boratglas PbB (Abb. 5.2).

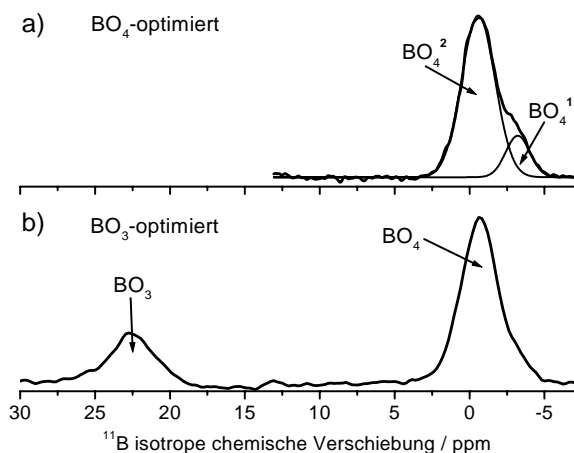


Abbildung 5.4: Isotrope ^{11}B Spektren von PbBP2525 bei 9,4 T, a) für die BO_4 -Resonanzen optimiert, b) für die BO_3 -Resonanzen optimiert. Für a) wurde das isotrope Spektrum mit zwei Gausslinien gefittet.

Die Auswertung ergibt für die BO_4^1 -Resonanz eine gemittelte chemische Verschiebung von $\delta_{iso} = (-3,6 \pm 0,5)$ ppm und ein gemitteltes Quadrupolprodukt von $P_Q = (0,4 \pm 0,1)$ MHz. Für die

BO_4^2 -Resonanz erhält man im Mittel eine isotrope chemische Verschiebung von $\delta_{iso} = (-1,5 \pm 0,5)$ ppm und ein Quadrupolprodukt von $P_Q = (0,7 \pm 0,1)$ MHz. Die isotropen chemischen Verschiebungen zeigen eine leichte Tendenz, mit steigendem Netzwerkwandlergehalt zu entschirmteren Werten überzugehen. Das kann Ausdruck von kleinen Veränderungen in der Geometrie sein, die durch die zunehmende Nähe von Pb^{2+} -Ionen verursacht werden. Die BO_4^3 -Resonanz schließlich hat eine isotrope chemische Verschiebung von $\delta_{iso} = (0,3 \pm 0,5)$ ppm und ein Quadrupolprodukt von $P_Q = (0,5 \pm 0,1)$ MHz.

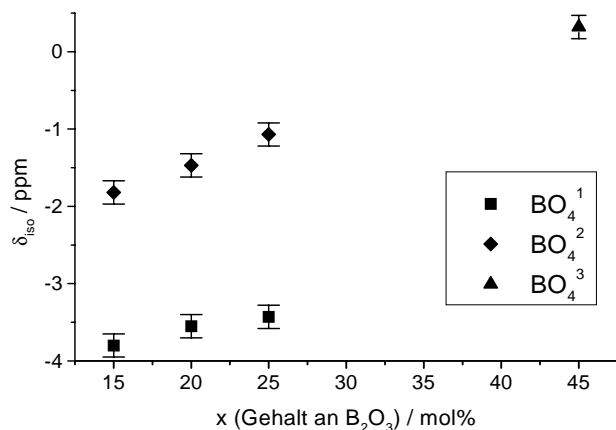


Abbildung 5.5: Fitwerte der isotropen chemischen Verschiebung für die Bleiborophosphatgläser bestimmt nach Gl. (5.2) aus den ^{11}B MQMAS-Spektren bei 9,4 T. Auf der x-Achse müsste eigentlich k aufgetragen werden; die Skalierung mit dem B_2O_3 -Gehalt wurde zur besseren Darstellung gewählt.

Eine interessante Frage ist nun, was die drei verschiedenen BO_4 -Gruppen voneinander unterscheidet. Die BO_4^1 -Resonanz zeigt sehr ähnliche NMR-Parameter wie die B_1 -Position in kristallinem BPO_4 (Kap. 5.1). Daraus ist zu schließen, dass sie wie diese auch vier Phosphatgruppen in zweiter Koordinationssphäre aufweist, die den Ladungsausgleich für das $\text{BO}_{4/2}^-$ -Tetraeder gewährleisten. In Übereinstimmung mit dem Unterschied in der isotropen chemischen Verschiebung kann man nun annehmen, dass die BO_4^2 -Gruppe weniger Brücken zu Phosphatgruppen aufweist. Die BO_4^3 -Gruppe schließlich, die sich nur in der boratreichen Zusammensetzung findet, weist dagegen in Übereinstimmung mit der ähnlichen Lage zu der BO_4 -Gruppe im Metaboratglas nur Brücken zu Boratgruppen auf.

Man kann allerdings auch eine zweite Möglichkeit für den Unterschied zwischen den BO_4 -Gruppen finden. Sie beruht darauf, dass man zwei verschiedene Mechanismen für den Ladungsausgleich von $\text{BO}_{4/2}^-$ annehmen kann: Zum einen durch ein benachbartes Pb^{2+} -Ion, zum anderen, wie in kristallinem Bororthosphat, durch ein benachbartes $\text{PO}_{4/2}^+$ -Ion. Durch die unterschiedliche Verteilung der Ladung um die BO_4 -Tetraeder mit verschiedenen Mechanismen für den Ladungsausgleich kommt es dann zu einem Unterschied in der isotropen chemischen Verschiebung.

In beiden Ansätzen wird die Annahme gemacht, dass die BO_4 -Tetraeder wie in Boratgläsern keine Trennstellensauerstoffe aufweisen. Wie bereits in Kap. 5.1 bemerkt, kann die Größenordnung des Unterschieds in der isotropen chemischen Verschiebung keinen eindeutigen Hinweis auf die richtige Hypothese geben. In dieser Borophosphatglas-Serie aber ist mit Sicherheit auszuschließen, dass beide BO_4 -Gruppen die gleiche Anzahl an Phosphatgruppen in der zweiten Koordinationssphäre aufweisen. Hier steigt nämlich das molare Verhältnis k an, und damit nimmt die mögliche Zahl der

Phosphatgruppen in zweiter Koordinationssphäre für die Boratgruppen ab.

Ebenso wie bei den BO_4 -Resonanzen kann man die NMR-Parameter für die BO_3 -Resonanzen aus den MQMAS-Spektren, die für diese Resonanzen optimiert wurden, ausrechnen. Man findet eine gemittelte isotrope chemische Verschiebung von $\delta_{\text{iso}} = (16,4 \pm 2,0)$ ppm und ein gemitteltes Quadrupolprodukt von $P_Q = (2,6 \pm 0,2)$ MHz. Klare Informationen über die BO_3 -Gruppen erhält man in den Hochfeld-MAS-Spektren bei 14,1 T (Abb. 5.6). In diesen Spektren ist offensichtlich, dass man zwei verschiedene BO_3 -Gruppen vorliegen hat: Zuerst entwickeln sich bei zunehmenden molarem Verhältnis k BO_3 -Resonanzen mit der Quadrupolasymmetrie $\eta_Q \geq 0,5$, dann auch BO_3 -Resonanzen mit der Quadrupolasymmetrie $\eta_Q \leq 0,2$ (vgl. auch die ^{11}B MAS-Spektren der Silberborophosphatgläser in Kap. 5.3.1). Ein Fit zeigt, dass die beiden Gruppen bei der Quadrupolasymmetrie den größten Unterschied aufweisen, die Unterschiede bei der Quadrupolkopplungskonstante und der isotropen chemischen Verschiebung liegen innerhalb der Fehlergrenzen.

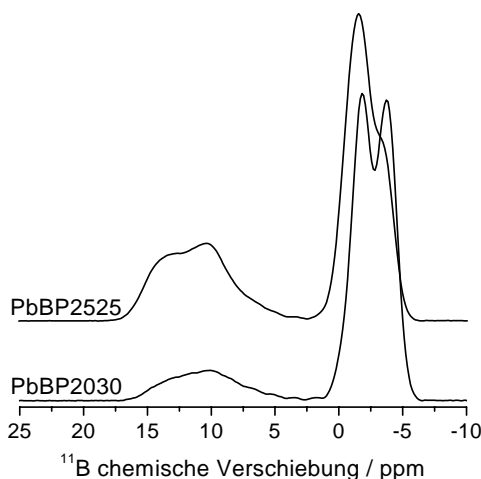


Abbildung 5.6: ^{11}B MAS-Spektren von Glas PbBP2030 und Glas PbBP2525 bei 14,1 T, jeweils normiert auf die maximale Amplitude.

In dieser Arbeit soll im weiteren vermieden werden, von „symmetrischer“ BO_3 -Gruppe im Falle kleiner Quadrupolasymmetrie und von „asymmetrischer“ BO_3 -Gruppe im Falle großer Quadrupolasymmetrie zu sprechen, wie es in den Boratgläsern üblich ist. Die Bezeichnung „symmetrisch“ scheint zu implizieren, dass die an die entsprechende BO_3 -Gruppe gebundenen Struktureinheiten von einer Art sind, d.h. entweder nur Phosphatgruppen oder nur Boratgruppen. Tatsächlich lässt sich aber nicht ausschließen, dass eine BO_3 -Gruppe, an die z.B. eine Boratgruppe und zwei Phosphatgruppen gebunden sind, eine kleine Quadrupolasymmetrie aufweist. Umgekehrt ist auch vorstellbar, dass eine BO_3 -Gruppe mit drei Phosphatgruppen in zweiter Koordinationssphäre eine große Quadrupolasymmetrie zeigt [98].

5.2.2 Untersuchungen der Phosphatgruppen

Die Auswertung der ^{31}P NMR-Spektren ist ein essentieller Schritt bei der Baugruppenuntersuchung in phosphathaltigen Gläsern. Wie in Ref. [28] und Ref. [29] gezeigt, kann man allein daraus schon Hypothesen über die Verknüpfungen der Phosphatgruppen ableiten.

Die ^{31}P MAS-Spektren sind in Abb. 5.7 gezeigt. Die Linienformen gehen mit steigendem molaren Verhältnis k von klar unterscheidbaren Resonanzen zu relativ strukturlosen Linienformen über. Gleichzeitig wandert auch der Linienschwerpunkt zu entschirmteren chemischen Verschiebungen. In binären Phosphatgläsern ist eine solche Änderung der chemischen Verschiebung eine Folge des Übergangs von Q^n -Gruppen mit einer hohen Anzahl an Brücken zu anderen Phosphatgruppen zu Q^n -Gruppen mit einer kleineren Anzahl an Brücken, oder anders ausgedrückt, eine Folge der steigenden Depolymerisierung. In Borophosphatgläsern kann neben der Trennstellenbildung aber auch, wie in Ref. [28] postuliert, die Bildung von Brücken zu Boratgruppen auftreten. Damit treten neben die „reinen“ Q^n -Gruppen auch „Mischgruppen“, denen im weiteren folgende Notation gegeben wird: $\text{Q}_{x\text{PyB}}^n$ -Gruppen. n soll hier weiterhin die Anzahl der Brückensauerstoffe bezeichnen, x die Anzahl der Brücken zu Phosphatgruppen angeben und y die Anzahl der Brücken zu Boratgruppen. Damit gilt natürlich $n = x + y$.

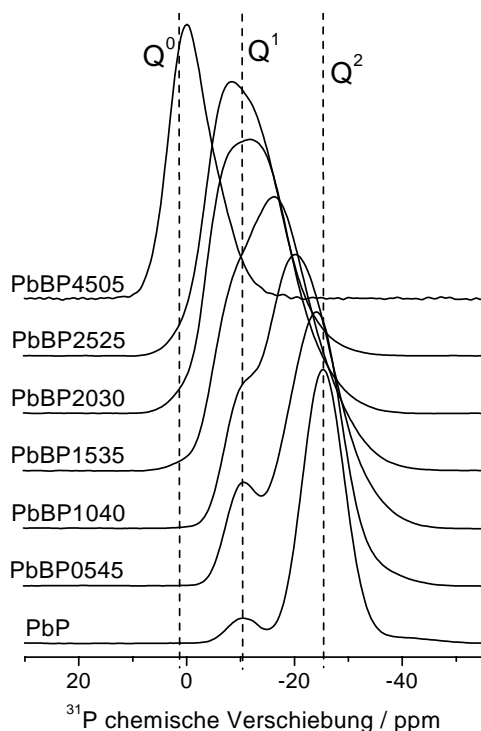


Abbildung 5.7: ^{31}P MAS-Spektren der Bleiborophosphatgläser bei 9,4 T. Die Linien dienen zur Veranschaulichung, wo die Resonanzen der „reinen“ Q^2 -, Q^1 - und Q^0 -Gruppen ungefähr zu erwarten sind. Die isotrope chemische Verschiebung für die Resonanz der Q^0 -Gruppe wurde Ref. [99] entnommen.

Mithilfe der Untersuchungen von Sternberg et al. [97] über die Einflüsse auf die ^{31}P chemische Verschiebung kann man einschätzen, wie die Brückenbildung zu Boratgruppen die chemische Verschiebung im Vergleich zur Trennstellenbildung oder zur Brückenbildung zu Phosphatgruppen beeinflusst. Nach den Ausführungen in Ref. [97] gibt es drei verschiedene Kriterien, die eine Rolle spielen: die Ladung und der Radius der nächsten Nachbarionen, der P-O-X-Bindungswinkel und die Bindungsstärke. Man kann davon ausgehen, dass bei den zu untersuchenden Effekten die Ladung und der Radius der nächsten Nachbarionen den Hauptanteil ausmachen. Die Abschirmung wird erhöht mit steigender Ladung und kleiner werdendem Radius der nächsten Nachbarionen. Der Effekt der Tieffeldverschiebung bei Trennstellenbildung z.B. durch Zugaben von PbO kann also hauptsächlich durch die wesentlich kleinere Ladung des Pb^{2+} -Ions und durch die größere

Entfernung des Netzwerkwandlerkations zum Phosphoratom erklärt werden. Analog erwartet man bei Ersetzen einer Brücke zu einer Phosphatgruppe durch die Brücke zu einer Boratgruppe eine Tieffeldverschiebung, die allerdings nicht so gravierend ist wie bei einer Trennstellenbildung: Die Ladung von Bor liegt zwischen der von Phosphor und der von Blei. Der Abstand zwischen einem Bor- und einem Phosphoratom, die über eine P-O-B-Brücke miteinander verbunden sind (z.B. [96]), ist zwar sogar etwas kleiner als der zwischen zwei Phosphoratomen, die über eine P-O-P-Brücke miteinander verbunden sind (z.B. [84]), aber dieser Effekt ist nicht so groß wie der Effekt der unterschiedlichen Ladung. Damit kommt man zum gleichen Schluss wie Ref. [28]:

$$\delta_{iso}(Q^n) < \delta_{iso}(Q_{(n-1)P1B}^n) < \delta_{iso}(Q_{(n-2)P2B}^n) < \dots < \delta_{iso}(Q^{n-1}).$$

Daraus resultieren folgende Feststellungen für die Veränderungen von Bleimetaphosphatglas bei Zugabe von Bleimetaboratglas: Im Bleimetaphosphatglas kann man eine starke Resonanz bei -25,4 ppm, eine schwächere bei -10,4 ppm und eine ganz schwache bei -37,0 ppm unterscheiden. Diese können in Übereinstimmung mit Ref. [99] Q^2 -Gruppen, Q^1 -Gruppen und Q^3 -Gruppen zugeordnet werden. Im Glas PbBP0545 ist die Resonanz der Q^3 -Gruppen bereits verschwunden, dafür hat sich aber zwischen Q^2 - und Q^1 -Resonanzen eine neue Resonanz gebildet. Diese kann entweder einer Q_{1P1B}^2 - oder einer Q_{0P2B}^2 -Gruppe zugeschrieben werden. Dabei ist letztere Möglichkeit wegen des geringen molaren Verhältnisses k erst mal unwahrscheinlich. Die weitere Verschiebung des Linienschwerpunkts kann man dann mit der Bildung von Q_{0P2B}^2 -Gruppen, und schließlich auch der Bildung von Q_{0P1B}^1 -Gruppen erklären. Im Glas PbBP4505 liegen hauptsächlich Q^0 -Gruppen vor, die Resonanz im ^{31}P MAS-Spektrum hat eine vergleichbare Lage wie in binären Bleiphosphatgläsern mit $\delta_{iso}=1,5$ ppm [99]. Die Asymmetrie der Linienform dieses Glases deutet aber an, dass hier nach wie vor noch vereinzelte Q_{0P1B}^1 -Gruppen vorliegen müssen.

5.2.3 Verknüpfungen zwischen Borat- und Phosphatgruppen

^{11}B Spinlock-Experimente

Viele Probleme beim Polarisationstransfer von einem Quadrupolkern auf einen anderen Kern sind bereits eine Folge des Spinlock beim Quadrupolkern (Kap. 3.4.2). Die Quintessenz davon ist, dass im Normalfall der Spinlock für Quadrupolkerne nur für kleine B_1 -Feldstärken und große Rotationsfrequenzen möglich ist, wobei sog. Rotationsresonanzen zwischen beiden Parametern (Kap. 3.4.2) vermieden werden müssen.

Den HETCOR-Experimenten gingen ^{11}B Spinlock-Experimente voraus. Wie nach Kap. 3.4.2 zu erwarten, ist effizienter Spinlock für die BO_3 -Resonanzen schwieriger als für die BO_4 -Resonanzen zu erreichen, da bei ersteren die Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung eine Rolle spielt und bei letzteren nicht. Trotzdem ergaben sich gute Spinlockbedingungen für beide Boratgruppen schon für moderate B_1 -Feldstärken im Bereich von $\nu_1 = 20\ldots 30$ kHz (Abb. 5.8). Allerdings muss

sorgfältig darauf geachtet werden, dass die Linienform nicht zu stark beeinträchtigt wird. Wie eine solche Beeinträchtigung aussehen kann, ist in Abb. 5.8 dargestellt. Für Feldstärken größer als 30 kHz tritt eine deutliche Veränderung der BO_3 -Linienform an der linken Polstelle auf.

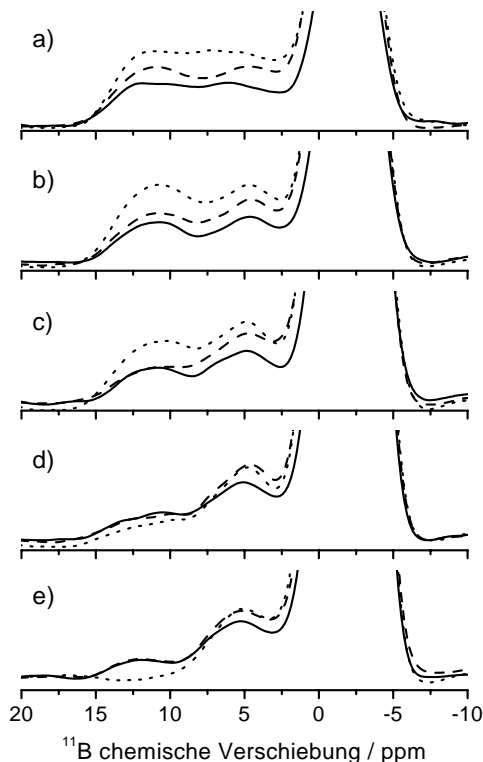


Abbildung 5.8: ^{11}B Spinlock-Spektren für Glas PbBP2525 bei 9,4 T. Dargestellt sind die Spektren jeweils für drei verschiedene Spinlockpulslängen bei Vielfachen der Rotorperiode: Gepunktet: 80 μs , gestrichelt: 160 μs , durchgezogen: 1,04 μs . Die B_1 -Feldstärke wurde wie folgt variiert: a) $\nu_1 = 18,0 \text{ kHz}$, b) $\nu_1 = 24,3 \text{ kHz}$, c) $\nu_1 = 32,1 \text{ kHz}$, d) $\nu_1 = 36,0 \text{ kHz}$, e) $\nu_1 = 48,6 \text{ kHz}$.

Bei B_1 -Feldstärken von $\nu_1 > 30 \text{ kHz}$ treten erhebliche Linienformveränderungen bei der BO_3 -Resonanz auf. Es ist nicht ganz klar, ob diese Veränderungen beim Spinlock mit größeren B_1 -Feldstärken darauf zurückzuführen sind, dass die Resonanz jeder einzelnen BO_3 -Gruppe eine Linienformveränderung aufweist oder dass beide BO_3 -Resonanzen unterschiedliche Spinlockeffizienzen haben. Da die Spinlockeffizienz aber im wesentlichen von der Quadrupolfrequenz ν_Q abhängt (Kap. 3.4.2), die ja sehr ähnlich für beide BO_3 -Gruppen ist (Kap. 5.4.1), kann man schließen, dass jede einzelne BO_3 -Resonanz beeinträchtigt ist. Zwischen 20 und 30 kHz sind dann die Linienformen der idealen Linienform (vgl. Abb. 5.2.1) ähnlich. Aus Abb. 5.8 kann man also ableiten, dass die B_1 -Feldstärken mit $\nu_1 > 30 \text{ kHz}$ für den Polarisationstransfer zu vermeiden sind, da sie zu erheblichen Linienformzerstörungen an den BO_3 -Resonanzen und daher zu Missinterpretationen im HETCOR-Spektrum führen. Eine B_1 -Feldstärke von $20 \text{ kHz} \leq \nu_1 \leq 30 \text{ kHz}$ ist dagegen tauglich für die HETCOR-Messungen.

^{11}B - ^{31}P HETCOR-Experimente

Im Gegensatz zu den früher durchgeführten Experimenten in den Silberborophosphatgläsern (Kap. 5.3.3) bei 7,1 T wurden die HETCOR-Experimente in den Bleiborophosphatgläsern im höheren Magnetfeld bei 9,4 T durchgeführt. Die Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung ist bei 9,4 T

um den Faktor 0,75 kleiner gegenüber 7,1 T, und deswegen ist ihr Einfluss nicht so groß auf die Spinlock-Effizienz [100]. Letztere spielt v.a. für die BO_3 -Gruppen eine Rolle.

Für die Messung bei 9,4 T ergaben sich technische Einschränkungen: Auf der Seite, von der Polarisation übertragen wird, ist eine Schaltung der Leistung nicht möglich, da hier mit einem Röhrensender gearbeitet wird. Daher muss für den vorangehenden $\frac{\pi}{2}$ -Puls mit der gleichen Leistung wie für den Kontaktpuls gearbeitet werden. Je niedriger die Leistung, umso geringer die Intensität, außerdem besteht bei niedrigen Leistungen die Gefahr, aus der Verteilung der NMR-Parameter nur einen bestimmten Bereich herauszuschneiden, dessen Polarisation überhaupt übertragen werden kann. Daher ist die untere Grenze für ν_1 die Leistung, bei der gerade noch die ganze Linie gleichförmig angeregt wird. Für die Borophosphatgläser war diese Bedingung noch relativ einfach zu erfüllen, da die Linienbreite des gesamten Spektrums (von Fuß zu Fuß gemessen) ungefähr 4 kHz beträgt. Leichte Linienformveränderungen als Folge des Spinlocks und der Kreuzpolarisation in einem Spektrum, in dem die Zuordnung trotzdem eindeutig erfolgen kann, können dagegen in Kauf genommen werden, wenn sie dafür mit einer größeren Intensität und damit Zeitersparnis einhergehen. Als Folge dieser Erwägungen wurde für die weiteren Experimente bei 9,4 T mit moderaten Leistungen zwischen 20 und 30 kHz weiter gearbeitet anstatt mit kleinen Leistungen wie bei 7,2 T in den Silberborophosphatgläsern (Kap. 5.3.3).

Die Bedingungen, unter denen sich der Spinlock mit diesen Leistungen am besten ergab, wurden im weiteren für die Suche des CP-Matches benutzt, die durch Variation der B_1 -Feldstärke $\nu_1(^{31}\text{P})$ geschah. Danach wurde durch ein sog. Nullexperiment, d.h. ein Experiment, bei der die Einstrahlung auf der ^{11}B -Seite weggelassen wird, geprüft, ob das Signal auch wirklich auf dem Polarisationstransfer beruht. Schließlich wurde die Kontaktpulszeit variiert, um die Kreuzpolarisation auf maximale Intensität zu optimieren.

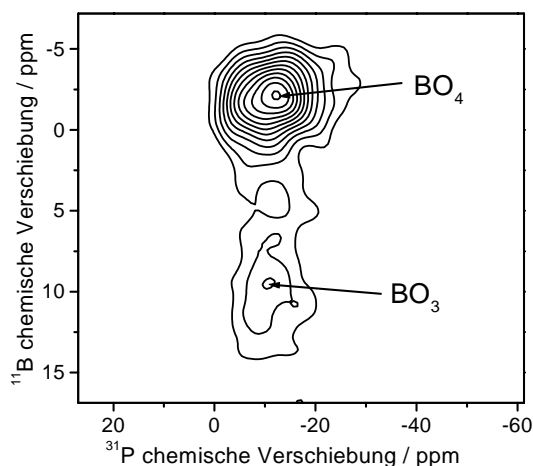


Abbildung 5.9: ^{11}B - ^{31}P HETCOR-Spektrum von Glas PbBP2525 bei 9,4 T.

Bei 9,4 T wurde in Glas PbBP2525 der Beitrag einer BO_3 -Gruppe in einem HETCOR-Spektrum nachgewiesen (Abb. 5.9). Beim Betrachten der Summenprojektionen auf die ^{31}P -Achse (Abb. 5.10) ergeben sich wichtige Informationen: Sowohl BO_3 -Resonanzen als auch BO_4 -Resonanzen korrelieren mit allen im ^{31}P MAS-Spektrum vorhandenen Phosphorresonanzen (die möglicherweise

vorhandenen „reinen“ Q^1 -Resonanzen ausgenommen). Mit anderen Worten, es tritt keine bevorzugte Bindung der verschiedenen Boratgruppen zu einer bestimmten Phosphatgruppe auf. Aufgrund der Lage im ^{31}P MAS-Spektrum ist anzunehmen, dass Glas PbBP2525 im wesentlichen aus Q_{IP1B}^2 -, Q_{OP2B}^2 -, Q_{OP1B}^1 - und vielleicht „reinen“ Q^1 -Polyedern besteht. Interessant ist, dass der Linienschwerpunkt der ^{31}P Summenprojektion im Bereich der BO_4 -Resonanz gegenüber dem MAS-Spektrum eine Verschiebung ins Hochfeld aufweist, wo die Resonanz der Q_{OP2B}^2 -Gruppen vorliegt. Mit zwei Verknüpfungen zu Boratgruppen sollte die Resonanz der Q_{OP2B}^2 -Gruppen eine wesentlich größere Intensität aufweisen als die Resonanz der Q_{OP1B}^1 -Gruppe mit nur einer Verknüpfung. Damit kann man dieses HETCOR-Spektrum als eine Bestätigung der Zuordnung in Glas PbBP2525 sehen.

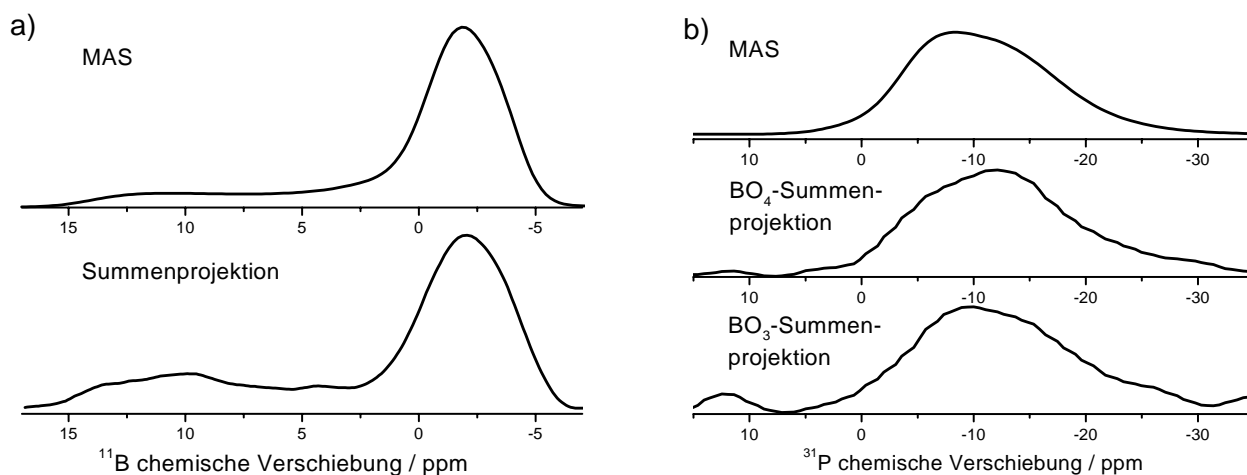


Abbildung 5.10: Die MAS-Spektren (oben) und Summenprojektionen (unten) des in Abb. 5.9 gezeigten Spektrums. a) ^{11}B -Projektion, b) ^{31}P -Projektion. b) wurde nach BO_4 - und BO_3 -Beiträgen getrennt, wobei nur über Bereiche summiert wurde, in denen die Überlagerung beider Resonanzen verschwindend gering ist. In b) wurden beide Summenprojektionen auf die maximale Amplitude normiert, der BO_4 -Peak ist ungefähr viermal so hoch wie der BO_3 -Peak.

Die ^{11}B Summenprojektion zeigt, dass der Linienschwerpunkt für die beiden BO_4 -Resonanzen sich nicht verändert hat gegenüber dem MAS-Spektrum. Daher kann man davon ausgehen, dass beide BO_4 -Resonanzen am Polarisationstransfer auch ungefähr gleich beteiligt sind. Bei genauerer Betrachtung der ^{11}B Linienform der BO_3 -Resonanz sieht man allerdings, dass sie nicht der MAS-Linienform (Abb. 5.10) entspricht, und zwar tritt ein Intensitätseinbruch bei der BO_3 -Resonanz mit kleiner Quadrupolasymmetrie auf, ungefähr dort, wo sich die zweite Polstelle der Linienform befindet. Ähnliche Tendenzen zeigt auch schon die Spinlock-Linienform (vgl. Abb. 5.8 a)). Daher kann man diesen Effekt schon auf unterschiedliche Spinlockeffizienzen einzelner Kristallit-Orientierungen zurückführen.

In Glas PbBP2030 wurde nur eine Korrelation zwischen BO_4 -Resonanzen und Phosphorresonanzen nachgewiesen, nicht zwischen BO_3 -Resonanzen und Phosphorresonanzen. Dass das Fehlen der BO_3 -Resonanz-Korrelation im HETCOR-Spektrum auf experimentelle Ursachen zurückzuführen

ist anstatt auf das Fehlen von Brücken zwischen BO_3 -Gruppen zu Phosphatgruppen, macht das nächste Kapitel verständlich (Kap. 5.2.3).

^{31}P - ^{11}B CP-Spektren

Um genauer zu verstehen, warum der Polarisationstransfer von ^{11}B -Kernspins auf ^{31}P -Kernspins für BO_3 -Resonanzen so schwierig ist, könnte man mehrere HETCOR-Experimente unter systematischer Variation der B_1 -Feldstärke und anderer experimenteller Parameter durchführen. Ein wesentlicher effizienter Weg führt über ^{31}P - ^{11}B -CP-Spektren. Bei der Durchführung wurde eine B_1 -Feldstärke von $\nu_1(^{31}\text{P}) = 30 \text{ kHz}$ festgehalten, und die B_1 -Feldstärke $\nu_1(^{11}\text{B})$ wurde variiert.

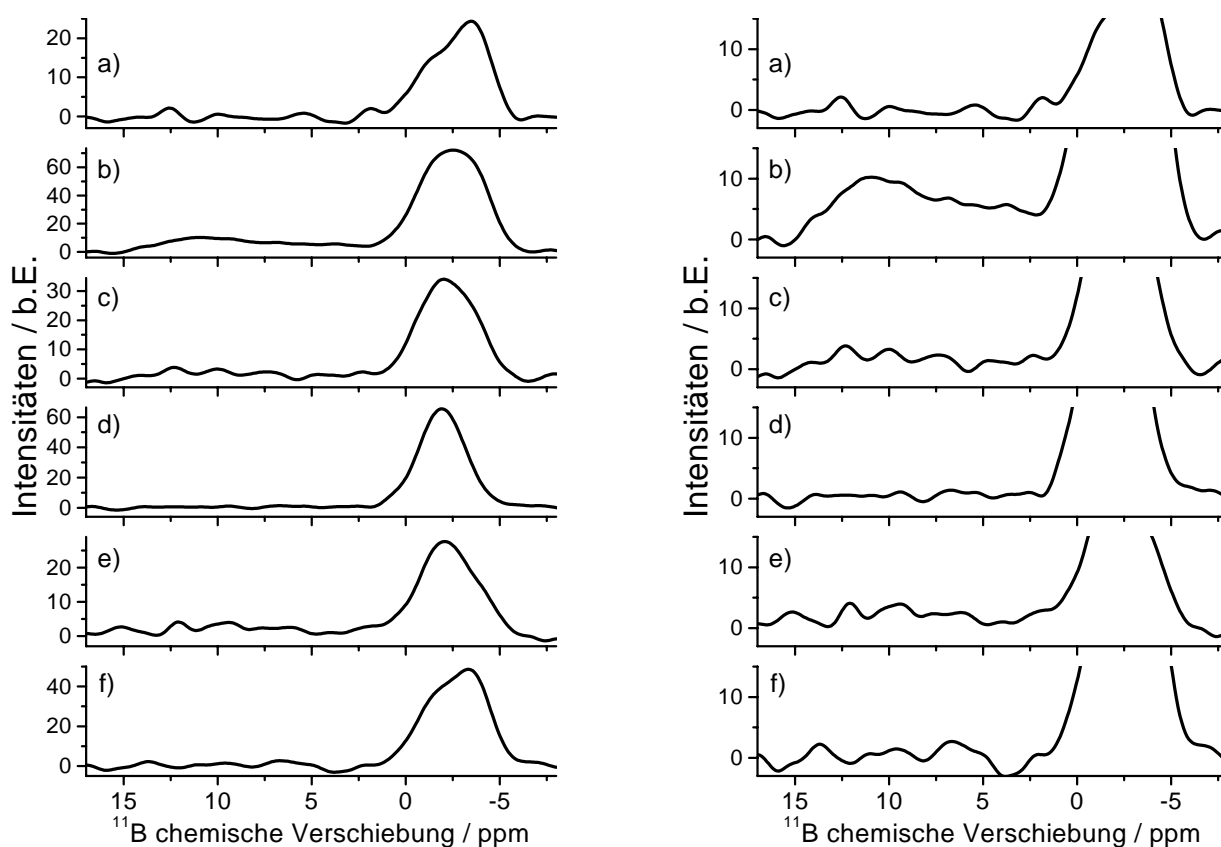


Abbildung 5.11: ^{31}P - ^{11}B CP-Match-Kurve für das +1.Seitenband an Glas PbBP2525. Für alle Kurven gilt: $\nu_1(^{31}\text{P}) = 30 \text{ kHz}$ und $\nu_r = 12,5 \text{ kHz}$. Variiert wurde die B_1 -Feldstärke für die ^{11}B -Kernspins wie folgt: a) $\nu_1(^{11}\text{B}) = 18,0 \text{ kHz}$, b) $\nu_1(^{11}\text{B}) = 19,1 \text{ kHz}$, c) $\nu_1(^{11}\text{B}) = 21,3 \text{ kHz}$, d) $\nu_1(^{11}\text{B}) = 22,8 \text{ kHz}$, e) $\nu_1(^{11}\text{B}) = 24,3 \text{ kHz}$ und f) $\nu_1(^{11}\text{B}) = 26,1 \text{ kHz}$. Die Kontaktpulszeit war 2 ms. Die rechte Seite zeigt eine Hervorhebung der BO_3 -Resonanz.

In Abb. 5.11 stellt man dann fest, dass nur in einem Fall (bei $\nu_1(^{11}\text{B}) = 19,1 \text{ kHz}$) BO_3 -Resonanzen signifikant am Polarisationstransfer beteiligt sind, obwohl die B_1 -Feldstärke in Schritten von ungefähr 1-2 kHz variiert wurde. Damit kann man festhalten, dass der Match für die BO_3 -Resonanzen schmal ist.

Auffallend ist aber auch, dass selbst für die beiden BO_4 -Resonanzen, die einander ähnliche Quadrupolfrequenzen aufweisen ($\nu_Q = 0,2$ MHz für die BO_4^1 -Resonanz und $\nu_Q = 0,35$ MHz für die BO_4^2 -Resonanz, vgl. Kap. 5.2.1), der Match nicht unter den gleichen Bedingungen optimal ist. So kann man in Abb. 5.11 (d) im Spektrum bei $\nu_1(^{11}\text{B}) = 22,8$ kHz sehen, dass nur die BO_4^2 -Resonanz am Match beteiligt ist. Das ist auf die unterschiedlichen Nutationsfrequenzen zurückzuführen, die in einem optimalen Hartmann-Hahn-Match bei unterschiedlicher B_1 -Feldstärke $\nu_1(^{11}\text{B})$ resultieren (Kap. 3.4.2).

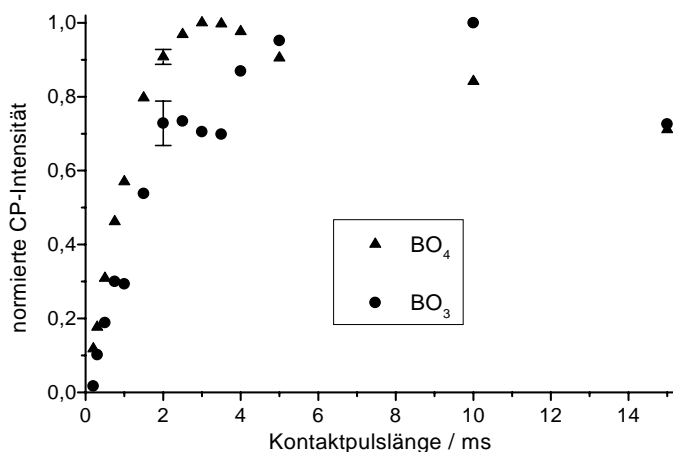


Abbildung 5.12: ^{31}P - ^{11}B CP-Dynamik-Kurven für BO_4 -Resonanzen und BO_3 -Resonanzen in PbBP2525. Zur übersichtlichen Darstellung sind die Fehlerbalken nur bei der Kontaktzeit 2 ms angegeben.

Für die B_1 -Feldstärke $\nu_1(^{11}\text{B}) = 19,1$ kHz wurde auch eine CP-Dynamik-Kurve aufgenommen (Abb. 5.12). Die Spektren für diese Kurve wurden mittels DMFit ausgewertet. Für die BO_3 -Linienform ergibt sich damit ein größerer Fehler, da die CP-Linienform nicht der idealen Linienform entspricht. Obwohl die Peakpositionen für beide BO_4 -Resonanzen festgehalten wurden, ergab sich kein sinnvoller Fit mit Berücksichtigung beider Resonanzen. Daher wurde mit einer Linie gefittet, die dann die gemittelte Abhängigkeit der beiden BO_4 -Linien repräsentiert. Aus dieser Kurve ist offensichtlich, dass die BO_3 -Resonanzen später ihr Maximum erreichen. Das hat als Konsequenz, dass in den HETCOR-Spektren in Kap. 5.2.3 für die BO_3 -Resonanzen der Match ungünstiger war als für die BO_4 -Resonanzen, da eine Kontaktpulslänge gewählt wurde, bei der letztere ein Maximum aufweisen. Als Grund für das unterschiedliche CP-Verhalten der beiden Boratgruppen kann man annehmen, dass die BO_3 -Gruppen im Mittel nicht so viele Phosphatgruppen in zweiter Koordinationssphäre haben wie die BO_4 -Gruppen im Mittel.

Schlussfolgernd aus diesen Ergebnissen kann man also für den Polarisationstransfer von den ^{11}B Kernspins auf die ^{31}P Kernspins in den Borophosphatgläsern folgendes festhalten: Die Kreuzpolarisation wird automatisch auf die BO_4 -Resonanzen optimiert, da BO_4 -Gruppen eine größere Häufigkeit aufweisen als die BO_3 -Gruppen und da sie offenbar auch mehr Phosphatgruppen in der Nähe haben, wie in der CP-Dynamik-Kurve gezeigt. Durch die Optimierung auf die BO_4 -Resonanzen wird dann eine Kontaktpulslänge gewählt, die kleiner ist als die optimale Kontaktpulslänge für BO_3 -Resonanzen. Damit wird weniger Polarisation von den BO_3 -Resonanzen übertragen als mit optimaler Kontaktpulslänge möglich. Dazu ist der Match für die BO_3 -Resonanzen relativ schmal. Bei Optimierung auf die BO_4 -Resonanzen liegt man damit wegen der unterschiedlichen Nutations-

frequenzen automatisch neben dem optimalen Hartmann-Hahn-Match für die BO_3 -Resonanzen.

Ramanspektroskopie

Im Rahmen der Untersuchung von Bleiborophosphatgläsern, die in Kooperation mit Dr. Koudelka und Dr. Mošner von der Universität in Pardubice (Tschechien) durchgeführt wurde, wurden auch Schwingungsspektren mittels Ramanspektroskopie aufgenommen. Die Ramanspektren der Gläser mit $x = 0$ bis $x = 25$ mol% B_2O_3 sind in Abb. 5.13 gezeigt. Für experimentelle Details wird auf Ref. [101] verwiesen, da in dieser Arbeit nur der Vergleich der NMR-Ergebnisse mit den Informationen aus der Ramanspektroskopie im Vordergrund stehen soll.

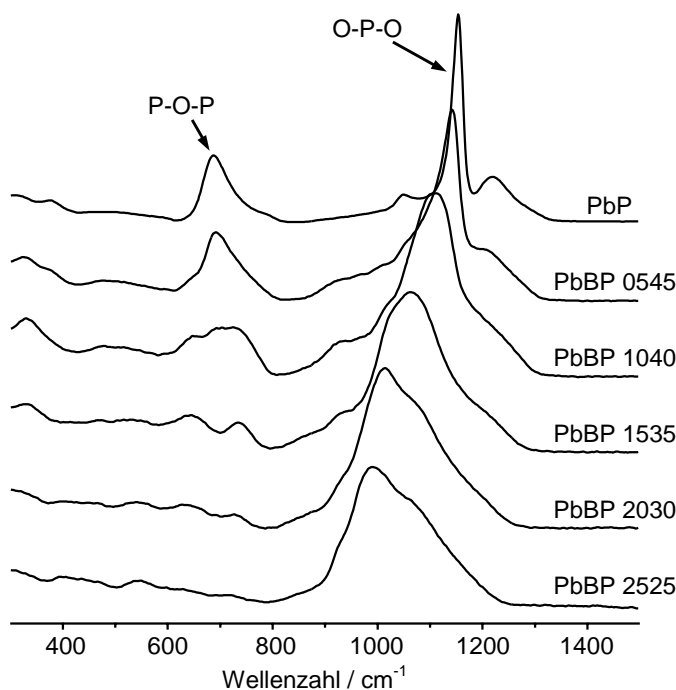


Abbildung 5.13: Ramanspektren der Bleiborophosphatgläser und des Bleimeta-phosphatglases.

Da der Wechselwirkungsquerschnitt für die Boratgruppen wesentlich kleiner ist als der für die Phosphatgruppen, sind hauptsächlich die Schwingungen an den Phosphatgruppen zu sehen. Im binären Phosphatglas lassen sich die Schwingungsbanden leicht zuordnen (z.B. [2]): Die Schwingung bei 1154 cm^{-1} gehört zur symmetrischen Streckschwingung $\nu_s(\text{PO}_2)$ der Trennstellensauerstoffe an einer Q^2 -Gruppe. Die symmetrische Streckschwingung der Brückensauerstoffe der Q^2 -Gruppen ist dagegen bei einer Wellenzahl von 687 cm^{-1} zu finden. Mit zunehmendem molaren Verhältnis k spaltet letzteres Schwingungsband in zwei Banden, eines bei ungefähr 650 cm^{-1} und eines bei ungefähr 730 cm^{-1} . Zumindest eine der beiden Schwingungsbanden kann der Entstehung von P-O-B-Brücken zugeschrieben werden, analog der Zuordnung in Lithium- und Silberborophosphatgläsern [33]. Das Schwingungsband bei 1154 cm^{-1} verschiebt sich mit zunehmendem molaren Verhältnis k dagegen allmählich zu kleineren Wellenzahlen und geht in das für Q^1 -Gruppen typische Schwingungsband [2] über.

Die Ramanspektren zeigen also ähnliche Entwicklungen wie die ^{31}P MAS-Spektren: Mit zunehmendem Gehalt an B_2O_3 weisen die Bleiborophosphatgläser eine Depolymerisierung der Phosphatgruppen auf. Die Ramanspektren zeigen neu entstehende Schwingungsbanden bei steigendem molarem Verhältnis k , die mit Verknüpfungen zwischen Borat- und Phosphatgruppen in Verbindung gebracht werden. Der Vergleich macht allerdings deutlich, dass es wesentlich einfacher ist, Zuordnungen in den NMR-Spektren zu treffen.

5.2.4 Zusammenfassung

Alle spektroskopischen Ergebnisse zusammen führen zu folgendem Bild über die Netzwerkstruktur der untersuchten Bleiborophosphatgläser: Bei Zugabe von Bleimetaboratglas zu binärem Bleimetaphosphatglas kommt es zur Bildung von Verknüpfungen zwischen PO_4 - und BO_4 -Tetraedern. Im phosphatreichen Teil der Serie liegt Bor ausschließlich in BO_4 -Tetraedern vor. Dabei findet man zunächst zwei verschiedene Arten: BO_4 -Tetraeder, die an vier Phosphatgruppen gebunden sind und bei denen der Ladungsausgleich auch über die PO_4 -Tetraeder ($\text{PO}_{4/2}^+$ -Ionen) stattfindet, und BO_4 -Tetraeder, die ebenfalls an Phosphatgruppen gebunden sind, aber sich von den erstgenannten Polyedern unterscheiden. Der Unterschied zwischen beiden BO_4 -Gruppen wird darauf zurückgeführt, dass bei der zweiten BO_4 -Gruppe eine geringere Anzahl an Bindungen zu Phosphatgruppen vorliegt. Bei größerem molarem Verhältnis k bilden sich auch BO_3 -Gruppen, und bei den Phosphatgruppen ersetzen Q^1 -Gruppen nach und nach Q^2 -Gruppen, d.h. Phosphatgruppen spielen eine immer kleinere Rolle bei der Vernetzung und sind tendenziell immer öfter als Endstück einer Kette oder einer anderen größeren Struktureinheit zu finden. In den HETCOR-Spektren wird gezeigt, dass mindestens eine der gefundenen BO_3 -Gruppen Verknüpfungen zu Phosphatgruppen aufweist. Das lässt vermuten, dass sich diese BO_3 -Gruppe bei steigendem molarem Verhältnis k direkt aus den BO_4 -Gruppen bildet, die ja hauptsächlich an Phosphatgruppen gebunden sind. Die HETCOR-Experimente zeigen, dass es keinen Vorzug gibt für die Bindung zwischen bestimmten Boratgruppen und bestimmten Phosphatgruppen. Im phosphatreichen Teil des untersuchten Glasesystems liegt im wesentlichen die Struktur des binären Metaboratglases vor, in die Q^0 -Gruppen eingelagert sind und es nur wenige Bindungen zwischen Borat- und Phosphatgruppen gibt.

5.3 Silberborophosphatgläser

Die zweite untersuchte Borophosphatglas-Serie besteht aus Silberborophosphatgläsern mit der Summenformel $2x\text{Ag}_2\text{O} \cdot (50 - x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (50 - x)\text{P}_2\text{O}_5$, bei denen das molare Verhältnis k konstant auf 1 gehalten und das molare Verhältnis R sukzessive mit x erhöht wurde (Tab. 5.3). Auch die Gläser dieser Serie können als pseudo-binäres Glassystem mit der Summenformel $2x\text{Ag}_2\text{O} \cdot (100 - 2x)\text{BPO}_4$ aufgefasst werden. Die Synthese wird im Anhang (Kap. A.4) kurz skizziert.

Glasname	nominelle Zusammensetzung	R
AgBP33	$33,3\text{Ag}_2\text{O} \cdot 33,3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 33,3\text{P}_2\text{O}_5$	0,5
AgBP40	$40\text{Ag}_2\text{O} \cdot 30\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{P}_2\text{O}_5$	0,67
AgBP45	$45\text{Ag}_2\text{O} \cdot 27,5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 27,5\text{P}_2\text{O}_5$	0,82
AgBP50	$50\text{Ag}_2\text{O} \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{P}_2\text{O}_5$	1
AgBP55	$55\text{Ag}_2\text{O} \cdot 22,5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 22,5\text{P}_2\text{O}_5$	1,22

Tabelle 5.3: Glasbezeichnungen, nominelle Zusammensetzung und molares Verhältnis $R = [\text{Ag}_2\text{O}]/([\text{B}_2\text{O}_3] + [\text{P}_2\text{O}_5])$ für die Silberborophosphatglas-Serie.

5.3.1 Untersuchung der Boratgruppen

Da sich bei der Arbeit an den Bleiborophosphatgläsern (Kap. 5.2) gezeigt hatte, dass Informationen über die BO_3 -Gruppen besser in den 1D-Hochfeldspektren zu Tage treten, wurden an den Silberborophosphatgläsern im wesentlichen ^{11}B MAS-Spektren bei 14,1 T aufgenommen. Damit kann man ohne großen Aufwand verschiedene Beiträge innerhalb beider Boratgruppen unterscheiden.

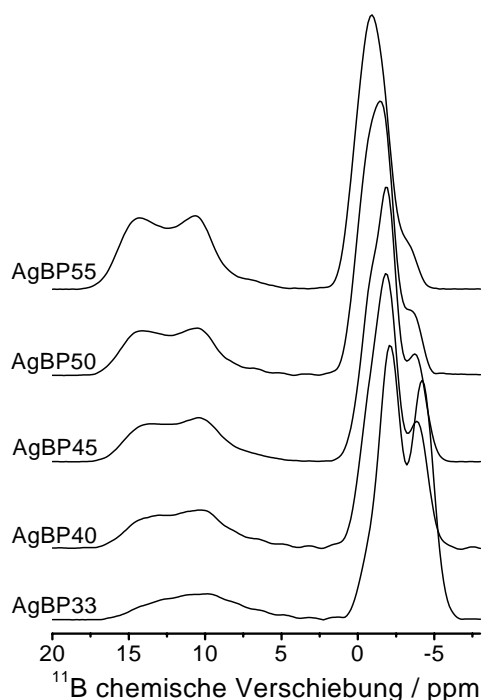


Abbildung 5.14: ^{11}B MAS-Spektren der Silberborophosphatgläser bei 14,1 T. Die Spektren sind auf die maximale Amplitude normiert.

In den ^{11}B MAS-Spektren bei 14,1 T in Abb. 5.14 kann man zwei verschiedene BO_4 -Resonanzen voneinander unterscheiden. Die Schulter, die sich links an der BO_4^2 -Resonanz erkennen lässt (Zuordnung s. Abb. 5.15 a)), könnte das Zentralband der Satellitenübergänge für diese Resonanz sein. Allerdings verschiebt sich die Intensität dieser Schulter relativ zur Intensität der Linie. Vergleicht man aber das MAS-Spektrum mit dem isotropen Spektrum, das sich aus dem ^{11}B MQMAS-Spektrum bei 9,4 T ergibt (Abb. 5.15 b)), stellt man fest, dass sich in letzterem eine ähnliche Linienform ergibt, die die Existenz dreier Linien verrät.

Auch für die BO_3 -Linienform lassen sich aus den MAS-Spektren bei 14,1 T interessante Informationen gewinnen: Bei genauerem Hinsehen entdeckt man, dass sich die BO_3 -Linienform mit der Zusammensetzung ändert: je größer der Gehalt an Netzwerkmodifizierer, umso größer ist die linke Schulter im Verhältnis zur rechten. Das spricht dafür, dass zwei verschiedene BO_3 -Resonanzen mit verschiedener Quadrupolasymmetrie vorliegen: eine Resonanz mit kleiner Quadrupolasymmetrie, bei der die Polstellen recht weit voneinander entfernt sind, die andere mit großer Quadrupolasymmetrie, bei der die Polstellen kaum mehr voneinander unterscheidbar sind und wegen der großen Verteilung der isotropen chemischen Verschiebungen ineinander übergehen (vgl. Fit in Abb. 5.15 a)).

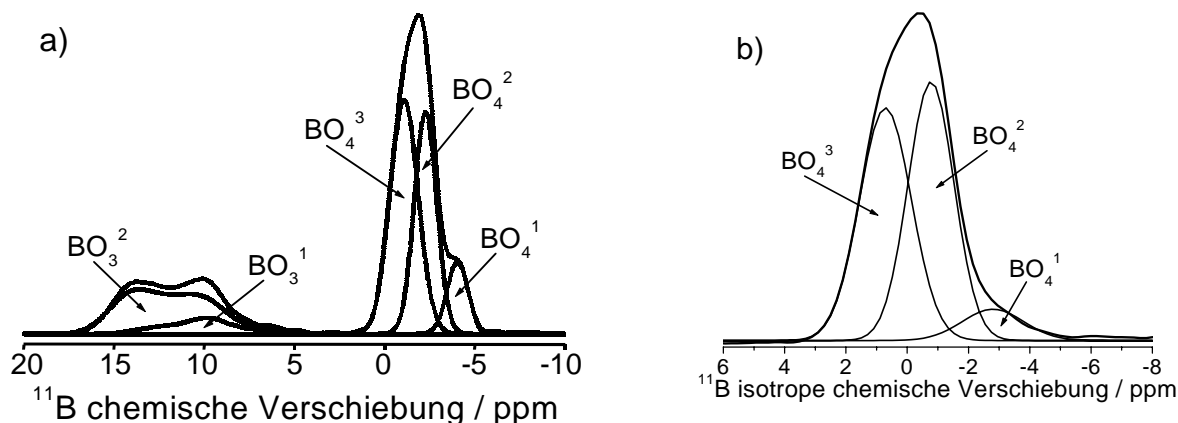


Abbildung 5.15: a) Fit des ^{11}B MAS-Spektrums von Glas AgBP50 bei 14,1 T. b) Darstellung des isotropen Spektrums von Glas AgBP50 aus dem MQMAS-Spektrum bei 9,4 T. Zur Übersicht wurde auf die Spektren der Summenfits verzichtet.

Die isotropen Verschiebungen für die BO_4 -Resonanzen liegen auch bei den Silberborophosphatgläsern bei Werten zwischen $\delta_{\text{MAS}} = -0,2$ ppm bis $\delta_{\text{MAS}} = -3,7$ ppm. Bei Erhöhung des Ag_2O -Gehaltes verschiebt sich der Schwerpunkt der BO_4 -Resonanzen ins Tieffeld. Wie aus den Fitparametern in Tab. 5.4 und den Intensitäten in Abb. 5.14 ersehen werden kann, ist das eine Folge der Abnahme der Intensität der BO_4^3 -Linie bei gleichzeitiger Zunahme der Intensität der abgeschirmteren BO_4^1 -Linie.

Bei den BO_3 -Gruppen wächst die Zahl der BO_3^2 -Gruppen schnell an mit steigendem Gehalt an Ag_2O (Zuordnung s. 5.15 a)). Aus Abb. 5.14 ist herauszulesen, dass die Anzahl der BO_3 -Gruppen relativ zur Anzahl der BO_4 -Gruppen zunimmt. Die Bildung von BO_3 -Gruppen ist also notwen-

	$\delta_{MAS}(\text{BO}_4)/\delta_{iso}(\text{BO}_3)$	C_Q	η_Q
BO_4^1	$(-3,7 \pm 0,5) \text{ ppm}$	-	-
BO_4^2	$(-1,8 \pm 0,5) \text{ ppm}$	-	-
BO_4^3	$(-0,6 \pm 0,5) \text{ ppm}$	-	-
BO_3^1	$(15,6 \pm 0,3) \text{ ppm}$	$(2,3 \pm 0,1) \text{ MHz}$	$0,9 \pm 0,1$
BO_3^2	$(17,0 \pm 0,3) \text{ ppm}$	$(2,6 \pm 0,1) \text{ MHz}$	$0,1 \pm 0,1$

Tabelle 5.4: NMR-Parameter der verschiedenen Boratgruppen in den Silberborophosphatgläsern. Die BO_4 -Resonanzen wurden mit Gausslinien gefittet, daher kann für sie nur die isotrope Verschiebung δ_{MAS} angegeben werden. Die relativ großen Fehler für δ_{MAS} tragen der Tatsache Rechnung, dass es zur Überlagerung mit den Satellitenübergängen kommt, die den Schwerpunkt der Linie etwas verschieben.

dig, um die steigende Menge Netzwerkwandler in das Netzwerk zu integrieren. Damit ist auch die Annahme vernünftig, dass die beiden BO_3 -Gruppen sich durch die Anzahl an Trennstellen unterscheiden.

5.3.2 Untersuchung der Phosphatgruppen

Einige Serien von Silberborophosphatgläsern wurden bereits in Ref. [28] mittels ^{31}P MAS-Spektroskopie untersucht. Dabei wurden die neu auftretenden Resonanzen einzelnen $\text{Q}_{x\text{PyB}}^n$ -Gruppen zugeordnet, beruhend auf den Entwicklungen in den ^{31}P MAS Spektren verschiedener Glaszusammensetzung. Diese Zuordnung wurde in der Darstellung der ^{31}P MAS-Spektren der hier untersuchten Gläser in Abb. 5.16 übernommen.

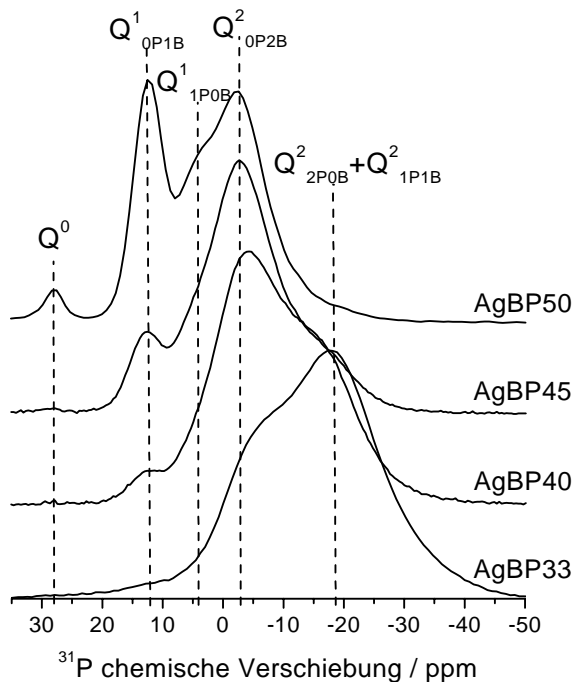


Abbildung 5.16: ^{31}P MAS-Spektren einiger Silberborophosphatgläser bei 7,1 T.

Die ^{31}P MAS-Spektren der Silberborophosphatgläser wurden bei 7,1 T aufgenommen (Abb. 5.16). Es ist offensichtlich, dass mit zunehmendem Ag_2O -Gehalt eine Verschiebung Richtung Tieffeld

auftritt. Wie schon bei den Bleiborophosphatgläsern erläutert (Kap. 5.2.2), kann dies eine Folge zunehmender Trennstellenbildung sein, aber auch eine Folge zunehmender Brückenbildung zu Boratgruppen. In der Silberborophosphatglas-Serie, in der das molare Verhältnis von B_2O_3 zu P_2O_5 unverändert bleibt, kann man die Verschiebung ins Tieffeld allerdings allein auf zunehmende Trennstellenbildung zurückführen: Von Glas AgBP33, das im wesentlichen Q_{xPyB}^2 -Gruppen enthält, werden zunehmend mehr Brücken zu weiteren Koordinationspolyedern gesprengt, bis in Glas AgBP50 neben Q_{0P2B}^2 -Polyedern noch Q_{xPyB}^1 -Gruppen vorliegen und sogar Q^0 -Gruppen.

5.3.3 Verknüpfungen zwischen Borat- und Phosphatgruppen

Da nach der Zuordnung in Kap. 5.3.2 die Verknüpfungen zwischen Phosphatgruppen und Boratgruppen eine große Rolle spielen, ist es wichtig, diese näher zu untersuchen. Hierzu wurden ^{11}B - ^{31}P -HETCOR-Experimente durchgeführt.

Auch bei den Silberborophosphatgläsern gingen sorgfältige Untersuchungen des ^{11}B Spinlock-Verhaltens den HETCOR-Experimenten bei 7,1 T voraus. Die Spinlockexperimente waren Teil einer Diplomarbeit [102], daher wird hier nur kurz das Wichtigste festgehalten: Wie nach Kap. 3.4.2 zu erwarten, ist effizienter Spinlock bei den BO_3 -Resonanzen noch schwieriger als bei 9,4 T zu erreichen, da bei 7,1 T die Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung eine noch größere Rolle spielt. Da für größere Quadrupolfrequenzen bei höheren B_1 -Feldstärken erhebliche Linienformveränderungen zu erwarten sind, die eine Interpretation im HETCOR-Spektrum erschweren, muss mit kleinen B_1 -Feldstärken im Bereich von wenigen kHz gearbeitet werden. Im Gegensatz zu den Experimenten bei 9,4 T (Kap. 5.2.3) konnte hier der $\frac{\pi}{2}$ -Puls aber eine höhere Leistung als der darauf folgende Spinlockpuls haben. Die Vorbereitung des Polarisationstransfers war bei 7,1 T somit kein Problem.

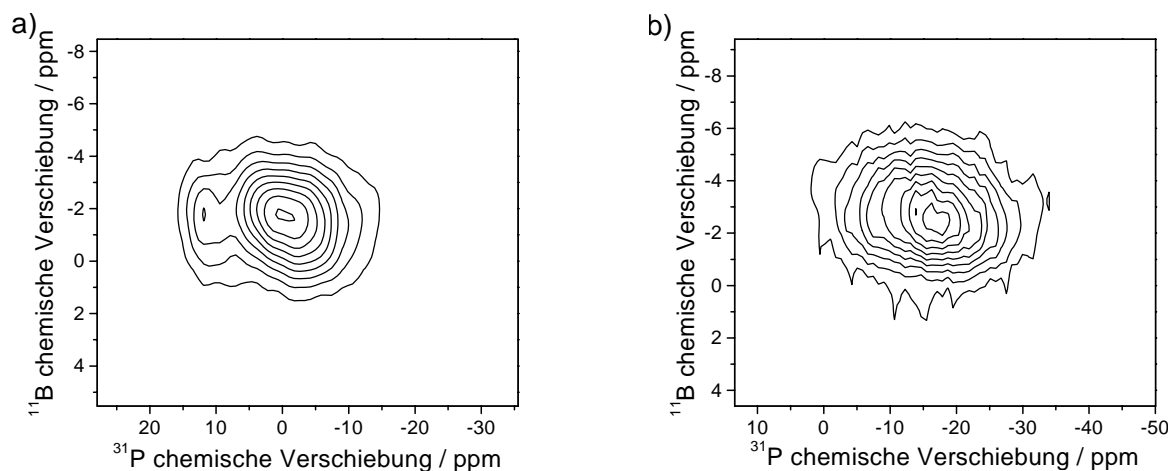


Abbildung 5.17: ^{11}B - ^{31}P HETCOR-Spektren von a) Glas AgBP50 und b) Glas AgBP33 bei 7,1 T.

Abb. 5.17 zeigt die HETCOR-Spektren zweier Silberborophosphatgläser. Als B_1 -Feldstärke wurde $\nu_1(^{11}B) = 3$ kHz gewählt, was sich in Ref. [102] als Optimum für den Spinlock herausgestellt hatte.

Die B_1 -Feldstärke $\nu_1(^{31}\text{P})$ wurde variiert, bis die Kreuzpolarisation maximale Intensität aufwies. Damit erzielte man innerhalb eines Wochenendes HETCOR-Spektren mit gutem Signal-Rausch-Verhältnis. Allerdings findet man trotz der guten Spinlock-Bedingungen in den ^{11}B - ^{31}P HETCOR-Spektren beider Gläser keine Beiträge von BO_3 -Resonanzen. Dagegen wird Intensität aus dem ganzen Bereich der BO_4 -Resonanzen in den Summenprojektionen der HETCOR-Spektren auf die ^{11}B Achse beobachtet (Abb. 5.18).

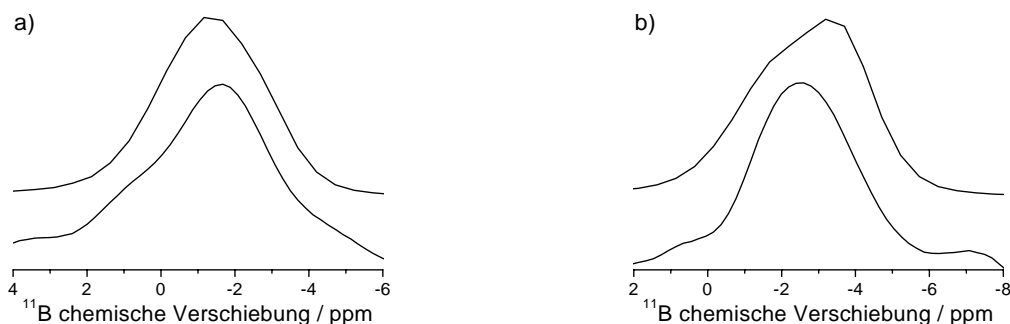


Abbildung 5.18: Summenprojektionen der ^{11}B - ^{31}P HETCOR-Spektren auf die ^{11}B Achse (unten) im Vergleich mit den MAS-Spektren (oben). a) Glas AgBP50, b) Glas AgBP33.

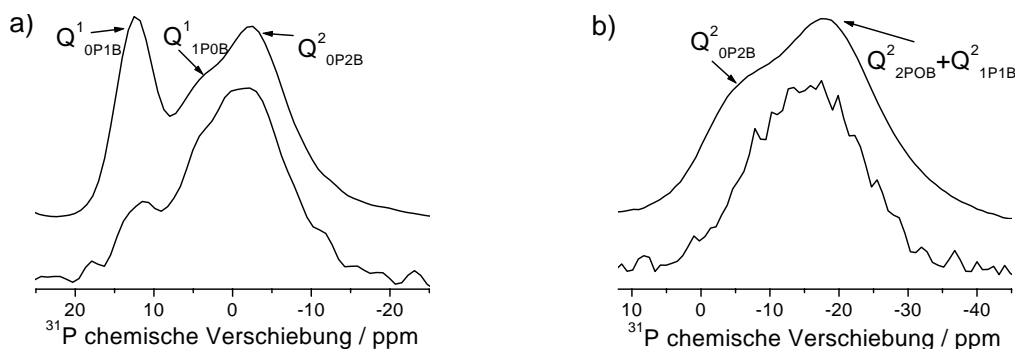


Abbildung 5.19: Summenprojektionen der ^{11}B - ^{31}P HETCOR-Spektren auf die ^{31}P Achse (unten) im Vergleich mit den MAS-Spektren (oben). a) Glas AgBP50, b) Glas AgBP33.

Interessant ist es, sich die Summenprojektionen auf die ^{31}P Achse (Abb. 5.19) anzuschauen. Beide Projektionen bestätigen die Q^n_{xPyB} -Gruppen-Zuordnung: In Glas AgBP50 sieht man eindeutig Signale für die Resonanzen, die den Q^1_{0P1B} - und Q^2_{0P2B} -Tetraedern zugeordnet wurde. Obwohl in den MAS-Spektren beide Resonanzen ungefähr gleiche Intensität aufweisen, hat die Resonanz der Q^2_{0P2B} -Gruppen eine mindestens doppelt so große Intensität. Mit zwei Verknüpfungen zu Boratgruppen muss die Resonanz der Q^2_{0P2B} -Gruppe eine wesentlich größere Intensität zeigen als die Resonanz der Q^1_{0P1B} -Gruppe mit nur einer Verknüpfung. In Glas AgBP33 sieht man im wesentlichen eine Resonanz, die allerdings gegenüber dem MAS-Spektrum ins Tieffeld verschoben ist. Die Resonanz, die mit den Q^2_{0P2B} -Tetraedern identifiziert wurde, hat mehr Gewicht im HETCOR-Signal als die Resonanz, die mit den Q^2_{1P1B} -Tetraedern identifiziert wurde. Die Zuordnung der Resonanzen zu den jeweiligen Q^n_{xPyB} -Polyeder wird damit untermauert.

5.3.4 Verknüpfungen von Phosphatgruppen

Mit Hilfe der ^{31}P DQ MAS-Technik kann man die Resonanzen von Q^n -Gruppen mit unterschiedlicher zweiter Koordinationssphäre in Phosphatgläsern unterscheiden. Damit erhält man weitere Informationen über die Verknüpfungen der verschiedenen Phosphatgruppen miteinander. Für zwei der Silberborophosphatgläser wurden deswegen DQ MAS-Spektren aufgenommen (Abb. 5.20).

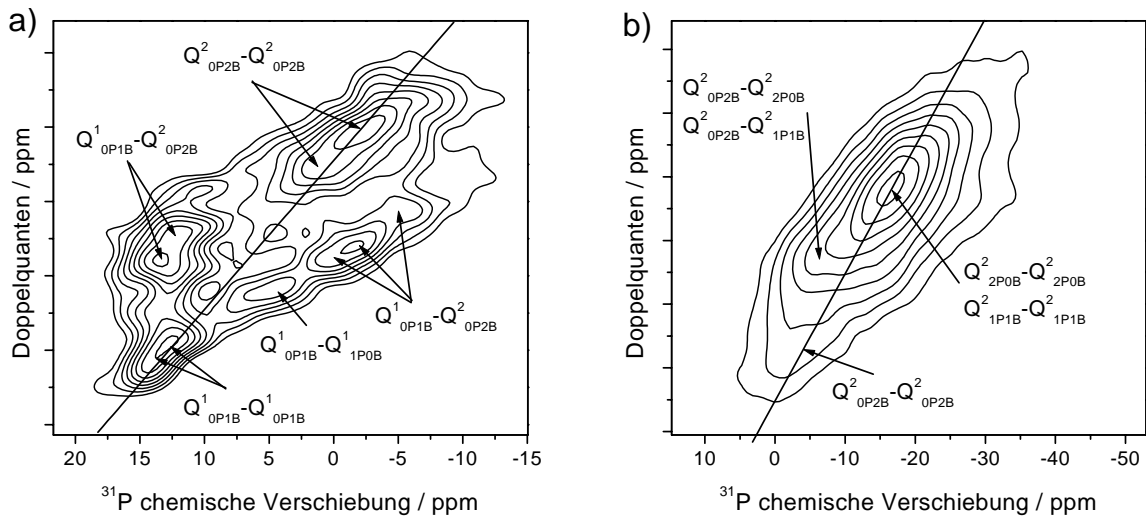


Abbildung 5.20: ^{31}P DQ MAS-Spektren von a) Glas AgBP50 und b) Glas AgBP33 bei 9,4 T. Die Zuordnungen der Verknüpfungen wurden entsprechend Kap. 5.3.2 getroffen. Die Linien stellen die Doppelquantendiagonalen dar.

Auf den ersten Blick überraschend ist, dass man in Glas AgBP50 Verknüpfungen zwischen Gruppen sieht, die nach der Zuordnung von Ref. [28] keine Phosphatgruppe in der Nachbarschaft haben (Abb. 5.20 a)). So sieht man einen Peak auf der Hauptdiagonale bei $\delta_{iso} = 13$ ppm, der für eine Dipolwechselwirkung von Q^1_{0P1B} -Gruppen untereinander steht. Bemerkenswert ist, dass aufgrund eines mäßigen Signal-Rausch-Verhältnisses dieses Spektrum über fünf Tage aufakkumuliert werden musste, während ein Doppelquantenspektrum für ein Phosphatglas mit gleicher T_1 -Zeit ungefähr einen Tag Messzeit braucht. Bezieht man diese Tatsache in die Diskussion mit ein, ergibt sich, dass hier zumindest hinter den meisten Doppelquantensignalen Dipolwechselwirkungen stecken, die nicht das Resultat einer P-O-P-Brücke sind. Es ergeben sich stattdessen zwei Möglichkeiten: entweder handelt es sich hier um eine Dipolwechselwirkung mit einem Phosphoratom in vierter Koordinationssphäre, das über eine P-O-B-O-P-Brücke gebunden ist ähnlich wie in kristallinem Bororthophosphat (Kap. 5.1), oder es handelt sich um die Dipolwechselwirkung mit einem Phosphoratom, das nicht zur gleichen Kette oder erweiterten Struktureinheit gehört. Da die Dipolwechselwirkung eine direkte Wechselwirkung über den Raum ist, kann das nicht unterschieden werden. Damit lassen sich aus dem Doppelquantenspektrum keine eindeutigen Verknüpfungen mehr herauslesen.

Dennoch gewinnt man wertvolle Informationen aus diesem Spektrum: Anhand der verschiedenen Peaks ist zu sehen, dass sich die Q^n_{xPyB} -Gruppen in Glas AgBP50 weiter unterteilen lassen

(vgl. Abb. 5.21 a)). So findet man die Resonanzen zweier verschiedener Q_{0P1B}^1 -Gruppen und drei verschiedene Resonanzen für Q_{0P2B}^2 -Gruppen, die sich untereinander um mindestens 1,5 ppm unterscheiden. Die Unterschiede können entweder in der vierten Koordinationssphäre liegen (ähnlich wie in Phosphatgläsern [103]) oder in der Art der Boratgruppe in der zweiten Koordinationssphäre. Letzteres hat einen größeren Effekt auf die isotrope chemische Verschiebung, gerade wenn man an die unterschiedlichen Ladungen an BO_3 - und BO_4 -Gruppen denkt, die dann zu unterschiedlichen Polarisierungen am Phosphor führen. Unter der Annahme, dass ähnlich wie in der analogen Reihe der Natriumborophosphatgläser BO_3 -Gruppen ebenfalls mit Phosphatgruppen verknüpft sind, kann man Q_{0P1B}^1 -Gruppen unterscheiden, je nachdem ob sie an eine BO_4 -Gruppe oder eine BO_3 -Gruppe gebunden sind, und genauso findet man Unterschiede für Q_{0P2B}^2 -Gruppen, die an zwei BO_4 -Gruppen, zwei BO_3 -Gruppen oder eine BO_3 - und eine BO_4 -Gruppe geknüpft sind. Diese Erklärung ist in Übereinstimmung mit der Detektion von zwei verschiedenen Q_{0P1B}^1 -Resonanzen und drei verschiedenen Q_{0P2B}^2 -Resonanzen in den DQ MAS-Spektren.

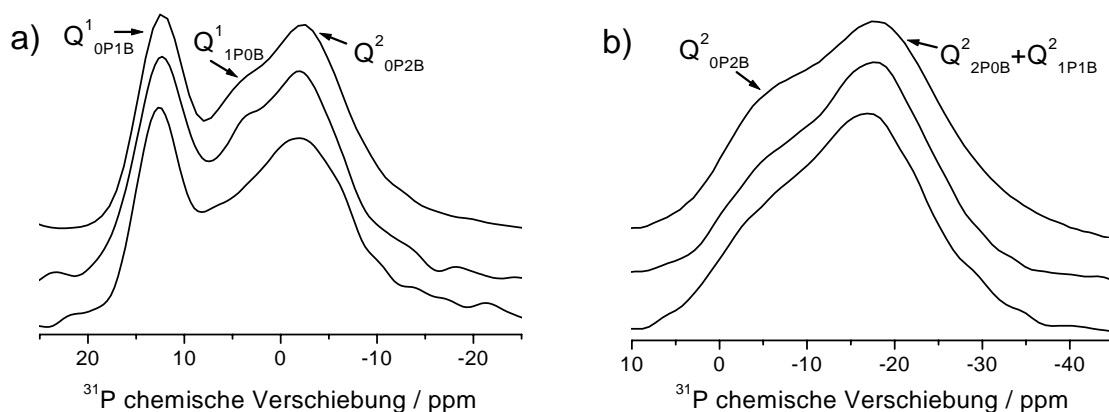


Abbildung 5.21: ^{31}P DQ MAS-Summenprojektionen auf die Einzelquantenachse im Vergleich zu den MAS-Spektren: a) Glas AgBP50, b) Glas AgBP33. Es werden die Summenprojektionen von DQ MAS-Experimenten mit verschiedenen Doppelquanten-Entwicklungszeiten gezeigt, unten mit $4t_r = 0, 32$ ms und in der Mitte mit $8t_r = 0, 64$ ms. Oben ist das zugehörige MAS-Spektrum dargestellt.

Vom Doppelquantenspektrum des Glases AgBP33 kann man dagegen keine so eindeutigen Informationen gewinnen, es bleibt relativ strukturlos. Auch bei verlängerter Entwicklungszeit der homonuklearen Dipolwechselwirkung wird der Informationsgehalt nicht erhöht. Offenbar ist der Gewinn von Informationen aus dem DQ MAS-Spektrum abhängig davon, wie weit die Resonanzen im einfachen MAS-Spektrum schon voneinander getrennt werden können.

In Abb. 5.21 kann man sich die Summenprojektionen aller Doppelquantenspektren auf die Einzelquantenachse im Vergleich mit den MAS-Spektren anschauen. Es gibt weder signifikante Unterschiede im Profil der Doppelquantenspektren verschiedener Entwicklungszeit untereinander noch gegenüber den MAS-Spektren. Ein Unterschied zum MAS-Spektrum wäre aber zu erwarten, wenn man eine große Anzahl an Q_{1P0B}^1 -Gruppen (Glas AgBP50) oder Q_{2P0B}^2 (Glas AgBP33) hätte, deren Resonanzen eine Wechselwirkung untereinander aufzeigen. Hier wäre nämlich die Dipol-

wechselwirkung aufgrund des wesentlich kürzeren Abstandes über eine P-O-P-Brücke wesentlich größer als für die oben erwähnten Möglichkeiten, bei denen die dipolar gekoppelten Phosphoratome wesentlich weiter voneinander entfernt sind. Aus dem gleichen Grunde sollten auch Unterschiede zwischen Doppelquantenspektren verschiedener Entwicklungszeit resultieren, wenn Signale sich aus Dipolwechselwirkungen sehr verschiedener Größe ergeben. Das Fehlen einer großen Linienformveränderung wird dahingehend interpretiert, dass Q_{1P0B}^1 - und Q_{2P0B}^2 -Tetraeder nur eine untergeordnete Rolle in diesen Gläsern spielen. Anders gesagt, die Verknüpfung zwischen zwei Phosphatgruppen spielt in der Silberborophosphatglas-Serie eine untergeordnete Rolle. Das ist eine Übereinstimmung mit der analogen Serie der Natriumborophosphatgläser: In den ^{17}O MAS-Spektren wurden für diese Gläser keine P-O-P-Brücken in den ^{17}O MAS-Spektren gefunden (Kap. 4.2.2). Wegen der Analogie zu dieser Serie erscheint es vernünftig, dass P-O-P-Brücken auch in den Silberborophosphatgläsern keine große Rolle spielen.

5.3.5 Zusammenfassung

Alle spektroskopischen Ergebnisse führen zusammen zu folgendem Bild über die Netzwerkstruktur in der untersuchten Silberborophosphatglas-Serie: Die Zugabe von Ag_2O zu BPO_4 führt dazu, dass in den Gläsern ab einer bestimmten Menge an Ag_2O neben BO_4 -Gruppen auch BO_3 -Gruppen entstehen, um den Netzwerkwandler zu integrieren. In allen untersuchten Zusammensetzungen können drei verschiedene BO_4 -Gruppen und zwei verschiedene BO_3 -Gruppen unterschieden werden. In der Zusammensetzung mit dem geringsten Gehalt an Ag_2O finden sich nur wenige BO_3 -Gruppen, die Phosphatgruppen liegen im wesentlichen als Q_{xPyB}^2 -Tetraeder vor. Damit haben zunächst hauptsächlich nur Phosphatgruppen Trennstellen. Mit zunehmendem Netzwerkwandlergehalt entstehen immer mehr BO_3 -Gruppen auf Kosten der BO_4 -Gruppen, während sich bei den Phosphatgruppen Q^2 -Gruppen zu Q^1 -Gruppen umbilden und schließlich auch zu isolierten Q^0 -Gruppen. Die Trennstellenbildung findet danach in zunehmendem Maße auch bei Boratgruppen statt. Es können verschiedene PO_4 -Gruppen unterschieden werden, die Zuordnung wird von HETCOR-Spektren bestätigt. Die Q_{xPyB}^n weisen Untergruppen auf, die anhand der verschiedenen chemischen Verschiebungen ihrer Resonanzen im DQ MAS-Spektrum unterschieden werden können. Die Unterschiede werden dann zurückgeführt auf die verschiedenen Einflüsse von BO_4 - und BO_3 -Gruppen in zweiter Koordinationssphäre.

5.4 Natriumborophosphatgläser

Hier wurden die gleichen Gläser untersucht, die bereits in Kap. 4.2 im Rahmen von ^{17}O NMR-Messungen vorgestellt wurden (vgl. Tab. 4.6 und Abb. 4.16).

5.4.1 Untersuchung der Boratgruppen

Zur näheren Untersuchung der Boratgruppen wurden bei den Natriumborophosphatgläsern die verschiedenen Methoden, die für die Bleiborophosphatgläser (Kap. 5.2.1) und die Silberborophosphatgläser (Kap. 5.3.1) gewählt worden waren, miteinander kombiniert: Zuerst wurden ^{11}B MAS- und MQMAS-Spektren bei 9,1 T aufgenommen, dann ^{11}B MAS-Spektren bei 14,1 T.

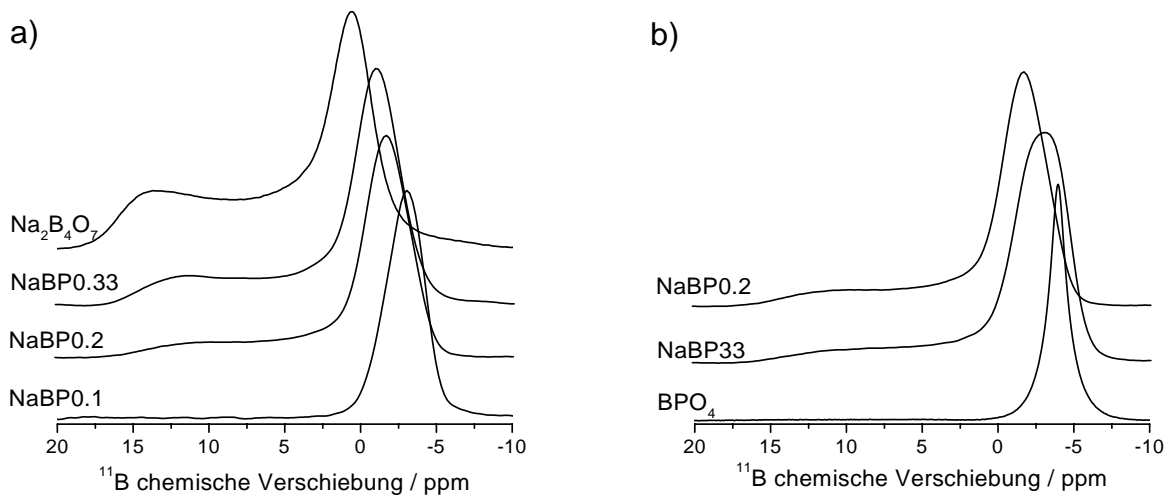


Abbildung 5.22: ^{11}B MAS-Spektren der Natriumborophosphatgläser bei 9,4 T. a) Gläser aus der Serie $(1-x)\text{NaPO}_3 \cdot x\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ mit dem Glas $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, b) die Gläser aus der Serie $2x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-2x)\text{BPO}_4$ mit dem Spektrum von kristallinem Bororthophosphat. Es wurde auf die maximale Amplitude normiert.

In Abb. 5.22 werden die ^{11}B MAS-Spektren bei 9,1 T gezeigt zusammen mit dem Spektrum des Glases $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und des kristallinen Bororthophosphat, die End- bzw. Anfangspunkt der beiden Glasserien darstellen. Wie bei den anderen Borophosphatgläsern fällt auf, dass sich die BO_4 -Resonanzen in den Borophosphatgläsern durchweg bei abgeschirmteren Werten als $\delta_{\text{MAS}} = -1$ ppm befinden. Dagegen findet man BO_4 -Resonanzen in Natriumboraten und Natriumboratgläsern im Bereich von $\delta_{\text{iso}} = 0$ ppm bis $\delta_{\text{iso}} = 2$ ppm [93] (vgl. auch Glas $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ in Abb. 5.22 a)). Die isotrope Quadrupolverchiebung hat eine Größenordnung von $\delta_{\text{QIV}} < 0,8$ ppm bei 9,4 T, so dass sich die Schwerpunkte der BO_4 -Resonanzen in dieser B_0 -Feldstärke im Bereich von $\delta_{\text{MAS}} = -1$ ppm bis $\delta_{\text{MAS}} = 1$ ppm befinden würden. Die BO_4 -Gruppen in Boraten und Boratgläsern sind an vier Boratgruppen gebunden, die wechselnde Anzahl von BO_4 -Gruppen und BO_3 -Gruppen in der zweiten Koordinationssphäre führt zu den Unterschieden in der isotropen chemischen Verschiebung zwischen den Resonanzen der einzelnen BO_4 -Gruppen. Für die BO_4 -Gruppen in den

Natriumborophosphatgläsern kann man wie in den anderen Borophosphatglas-Serien die Schlussfolgerung ziehen, dass hier BO_4 -Gruppen vorliegen, die Phosphatgruppen in zweiter Koordinationssphäre aufweisen.

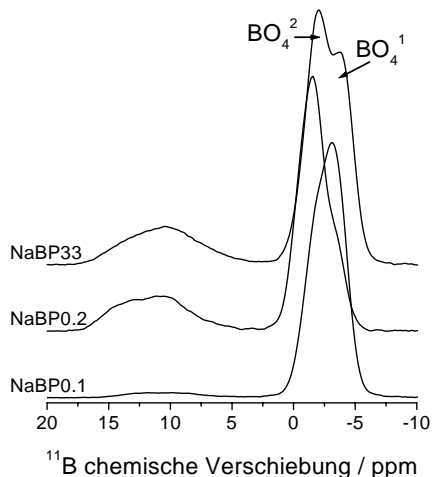


Abbildung 5.23: ^{11}B MAS-Spektren einiger Natriumborophosphatgläser bei 14,1 T. Es wurde auf maximale Amplitude normiert.

Die ^{11}B MAS-Spektren bei 14,1 T (Abb. 5.23) zeigen eindeutig, dass in allen untersuchten Natriumborophosphatgläsern jeweils zwei BO_4 -Gruppen vorliegen. Aus den ^{11}B MQMAS-Spektren bei 9,4 T ergeben sich folgende NMR-Parameter: $\delta_{iso} = (-1, 2 \pm 0, 5)$ ppm und $P_Q = (0, 7 \pm 0, 1)$ MHz für die BO_4^2 -Resonanz, $\delta_{iso} = (-3, 6 \pm 0, 5)$ ppm und $P_Q = (0, 4 \pm 0, 1)$ MHz für die BO_4^1 -Resonanz (zur Bezeichnung s. Abb. 5.23). Die Parameter für die BO_4^1 -Resonanz sind sehr ähnlich wie die Parameter für BO_4 in kristallinem Bororthophosphat, daher kann man davon ausgehen, dass es sich bei der BO_4^1 -Resonanz um die Resonanz eines BO_4 -Tetraeders handelt, das an vier Phosphatgruppen gebunden ist, die auch für den Ladungsausgleich sorgen. Für das Glas NaBP0.33, das ein wesentlich höheres molares Verhältnis k als die anderen Gläser aufweist, finden sich zwei andere BO_4 -Gruppen mit $\delta_{iso} = (-0, 2 \pm 0, 5)$ ppm und $P_Q = (0, 6 \pm 0, 1)$ MHz für die eine BO_4 -Resonanz und $\delta_{iso} = (-2, 4 \pm 0, 5)$ ppm und $P_Q = (0, 4 \pm 0, 1)$ MHz für die andere BO_4 -Resonanz. Da sich in diesem Glas in den ^{17}O isotropen Spektren ein signifikanter Beitrag von B-O-B-Brücken fand, ist anzunehmen, dass zumindest bei der entschirmteren BO_4 -Resonanz in diesem Glas Boratgruppen in zweiter Koordinationssphäre vorliegen.

Tendenzen für die BO_3 -Resonanzen sind ebenfalls leichter in den MAS-Spektren bei 14,1 T zu verfolgen (Abb. 5.23). In den hier untersuchten Natriumborophosphatgläsern findet man zwei BO_3 -Resonanzen nur bei Glas NaBP0.2, die anderen Gläser enthalten nur eine BO_3 -Resonanz mit großer Quadrupolasymmetrie. Vergleicht man mit den Natriumboraten und Natriumboratgläsern, kann man wie bei den BO_4 -Gruppen in den Borophosphatgläsern die Veränderung der Lage zu abgeschirmteren isotropen Verschiebungen darauf zurückführen, dass hier ebenfalls Brücken zu Boratgruppen durch Brücken zu Phosphatgruppen ersetzt worden sind. Das wird untermauert durch die Untersuchungen in Ref. [104]: Dort wird anhand mehrerer Beispiele gezeigt, dass die isotrope chemische Verschiebung umso entschirmter wird, je kleiner die Anzahl an Brücken ist. Für BO_3 -Gruppen in kristallinem Natriummetaborat (BO_3 mit einem Trennstellensauerstoff) findet

man Resonanzen bei $\delta_{iso} = 18,2$ ppm, für BO_3 -Gruppen in kristallinem Natriumpyroborat (BO_3 mit zwei Trennstellensauerstoffen) bei $\delta_{iso} = 21,8$ ppm [104]. In den Borophosphatgläsern liegt die isotrope chemische Verschiebung im Bereich von $\delta_{iso} = 15 \dots 16$ ppm. Unter Berücksichtigung von Ref. [104] kann man also festhalten, dass für die BO_3 -Resonanzen in den Borophosphatgläsern die Möglichkeit ausgeschlossen werden kann, dass es sich um die Resonanzen von BO_3 -Gruppen mit drei Trennstellensauerstoffen handelt. Ebenso wenig kann eine der beiden BO_3 -Gruppen einem Polyeder entsprechen, der Bindungen zu Boratgruppen, aber nicht zu Phosphatgruppen aufweist. Also liegen BO_3 -Gruppen vor, die mindestens mit einer Phosphatgruppe verknüpft sind.

Die Entwicklung der Struktur mit der Glaszusammensetzung lässt sich entlang der zwei Linien im Glasphasendiagramm in Abb. 4.16 verfolgen:

Gibt man Na_2O zu BPO_4 zu, dann bilden sich ab einer gewissen Menge Na_2O auch BO_3 -Gruppen, zuerst nur BO_3 -Gruppen mit großer Quadrupolasymmetrie (Glas NaBP33), dann auch BO_3 -Gruppen mit kleiner Quadrupolasymmetrie (Glas NaBP0.2), ähnlich wie im analogen System der Silberborophosphatgläser (Abb. 5.14). Das Verhältnis von BO_3 -Gruppen zu BO_4 -Gruppen nimmt zu von Glas NaBP33 zu Glas NaBP0.2. Aus den ^{17}O NMR-Untersuchungen ist bekannt, dass sich keine signifikante Zahl an B-O-B-Brücken ausbildet in den Gläsern NaBP33 und NaBP0.2 (Kap. 4.2.3). Damit werden also durch die Zugabe von Na_2O Brücken zu Phosphatgruppen gebrochen und nicht mehr ersetzt. Das bedeutet, dass eine Zugabe von Netzwerkwandler zu BPO_4 in den untersuchten Gläsern eine Trennstellenbildung bei den Boratgruppen bewirkt. Diese Schlussfolgerung ist konform mit der Detektion von Na...O-B-Resonanzen in den ^{17}O isotropen Spektren.

Bei Zugabe von $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ zu NaPO_3 bilden sich zuerst nur BO_4 -Gruppen, und erst langsam nimmt dann auch die Zahl der BO_3 -Gruppen zu. Schon im Glas NaBP0.1 findet man zwei verschiedene BO_4 -Resonanzen, deren relatives Verhältnis sich aber rasch zwischen den verschiedenen untersuchten Zusammensetzungen ändert, und zwar zu Ungunsten der rechten BO_4 -Gruppe. Bei den BO_3 -Gruppen bildet sich zuerst eine Resonanz mit großer Quadrupolasymmetrie heraus und dann eine Resonanz mit kleiner Quadrupolasymmetrie, die dann das Verhältnis im Glas NaBP0.33 dominiert.

Damit zeigt das oben besprochene Glassystem, bei dem sich nur das molare Verhältnis R ändert, qualitativ ähnliche Entwicklungen an den Boratgruppen wie das Glassystem, bei dem sich im wesentlichen das molare Verhältnis k ändert oder anders ausgedrückt, bei dem die mögliche Zahl der Phosphatgruppen in zweiter Koordinationssphäre für eine Boratgruppe variiert ist.

5.4.2 Untersuchung der Phosphatgruppen

Abb. 5.24 zeigt die ^{31}P MAS-Spektren der Natriumborophosphatgläser mit dem Spektrum des Glases NaP50 und dem Spektrum von kristallinem Bororthophosphat. Wie bei den Phosphorspektren der anderen Borophosphatgläser kann man aus den isotropen chemischen Verschiebungen im

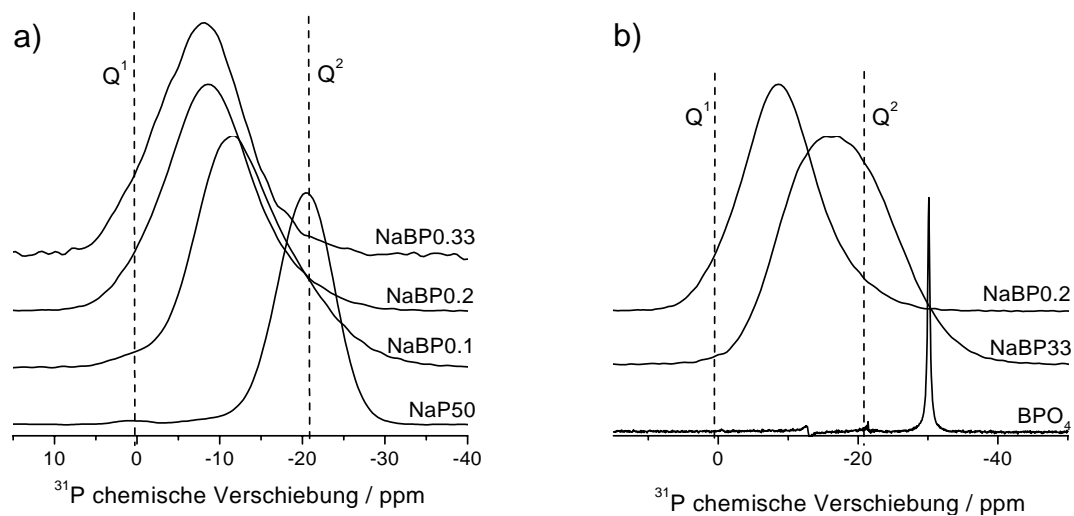


Abbildung 5.24: ^{31}P MAS-Spektren der Natriumborophosphatgläser bei 7,1 T. a) Gläser aus der Serie $(1-x)\text{NaPO}_3 \cdot x\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ zusammen mit dem binären Phosphatglas, b) Gläser aus der Serie $2x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-2x)\text{BPO}_4$ mit dem Spektrum von kristallinem Bororthophosphat. Die Linien zeigen, wo die Resonanzen von „reinen“ Q^1 - und Q^2 -Gruppen ungefähr zu erwarten sind.

Vergleich zur Lage der Resonanzen von reinen Q^1 - und Q^2 -Gruppen einschränken, dass in den hier vorliegenden Natriumborophosphatgläsern im wesentlichen Phosphatgruppen mit einem oder zwei Brückensauerstoffen vorliegen, wenn man Glas NaBP33 unberücksichtigt lässt. Nimmt man den Befund aus den ^{17}O NMR-Untersuchungen hinzu, dass ausschließlich in Glas NaBP0.1 P-O-P-Brücken existieren (Kap. 4.2.2), dann hat man im wesentlichen Q_{IP1B}^2 - und Q_{OP2B}^2 -Tetraeder vorliegen. Insbesondere kann man für alle Gläser bis auf Glas NaBP33 das Auftreten von Q_{OP4B}^4 -Gruppen wie in kristallinem Bororthophosphat ausschließen, da für diese die Resonanz bei $\delta_{\text{iso}} = -30$ ppm liegt (Kap. 5.1).

Zusammen mit den Ergebnissen aus der ^{17}O NMR-Spektroskopie (Kap. 4.2) ergibt sich damit folgendes Bild:

Gibt man $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ zu NaPO_3 hinzu, das im wesentlichen aus Q^2 -Einheiten besteht, dann kommt es zum Ersatz der Brücken zu Phosphatgruppen durch Brücken zu Boratgruppen. Von Glas NaBP0.1 zu Glas NaBP0.2 werden schließlich Q_{2P0B}^2 - und Q_{IP1B}^2 -Gruppen zu Q_{OP2B}^2 -Gruppen umgebildet, die keine Brücken zu anderen Phosphatgruppen mehr enthalten. Zwischen den Phosphorspektren von Glas NaBP0.2 und Glas NaBP0.33 gibt es dann keine signifikanten Unterschiede mehr. Die Umbildung, die aufgrund des sehr unterschiedlichen molaren Verhältnisses k zu erwarten ist, geschieht hier hauptsächlich an den Boratgruppen (Kap. 5.4.1).

In der anderen Glas-Serie sieht man, wie die Zugabe von Na_2O zu BPO_4 zur Trennstellenbildung an Phosphatgruppen führt, ähnlich wie in der Silberborophosphatglas-Serie (Kap. 5.3.2). In Glas NaBP33 liegen neben Q_{IP1B}^2 -Gruppen, die die Zusammensetzung dominieren, auch Q_{OP4B}^4 -Gruppen vor (vgl. Abb. 5.24) und wahrscheinlich auch Q_{OP2B}^2 -Tetraeder.

5.4.3 Verknüpfungen von Phosphatgruppen

Alle ^{31}P MAS-Spektren sind im wesentlichen strukturlos. Um mehr Informationen über die Umgebung der Q^n -Gruppen zu erlangen, wurden ^{31}P Doppelquantenspektren an den Natriumborophosphatgläsern aufgenommen.

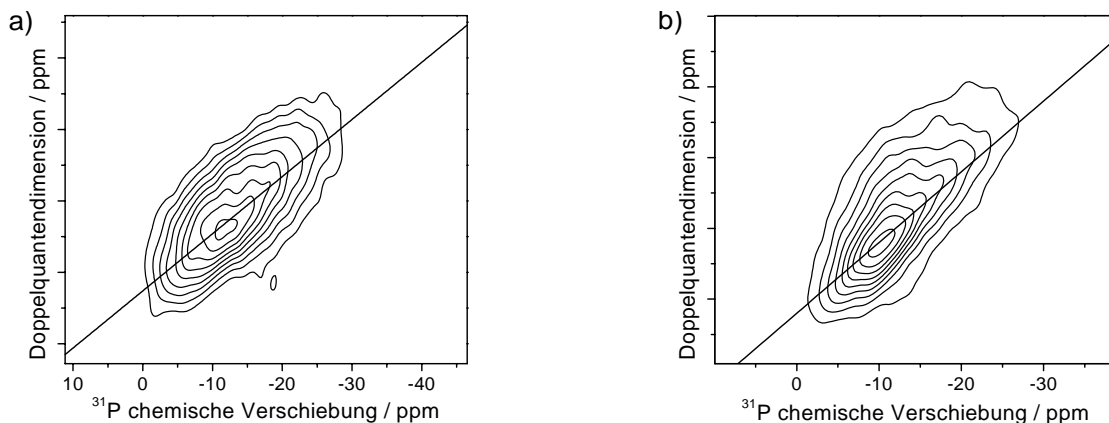


Abbildung 5.25: ^{31}P DQ MAS-Spektren von a) Glas NaBP33 und b) Glas NaBP0.1 bei 7,1 T. Die Doppelquantendiagonale ist eingezeichnet.

Wie die ^{31}P MAS-Spektren zeigen (Kap. 5.3.2) und die ^{17}O NMR-Spektren (Kap. 4.1) bestätigen, liegen in den Natriumborophosphatgläsern im wesentlichen keine Struktureinheiten mit direkten P-O-P-Brücken vor. Das erklärt dann auch das Signal-Rausch-Verhältnis der Doppelquantenspektren (Abb. 5.25), das den Gewinn von Informationen aus den DQ MAS-Spektren erschwert. Es lassen sich aber in Glas NaBP33 und Glas NaBP0.1 neben dem Hauptpeak auf der Doppelquantendiagonale eine Schulter erkennen, die gegenüber dem Hauptpeak ins Hochfeld verschoben ist, aber ebenfalls auf der Doppelquantendiagonale liegt (Abb. 5.25). Am deutlichsten sichtbar ist das in Glas NaBP0.1 (Abb. 5.25 b)). Damit liegen in diesen Gläsern zumindest zwei verschiedene Phosphatgruppen vor. In den anderen beiden Gläsern findet man dagegen nur einen Peak auf der Doppelquantendiagonale. Das spricht dafür, dass in Glas NaBP0.2 und Glas NaBP0.33 im wesentlichen nur noch eine einzige Phosphatstruktureinheit vorliegt, das $\text{Q}_{0\text{P}2\text{B}}^2$ -Tetraeder bei ungefähr $\delta_{\text{iso}} = -8$ ppm. Vergleicht man mit der Zuordnung der Phosphorresonanzen bei kristallinem $\text{Na}_5\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}$, sieht man, dass dies der Lage der Resonanz der P_3 -Position entspricht. Bei dieser Phosphorposition handelt es sich um das PO_4 -Tetraeder, das Teil der aus BO_4 - und PO_4 -Tetraedern geformten Kette ist, während die anderen PO_4 -Tetraeder Verzweigungen von der Kette bilden. Die kleineren Unterschiede zwischen den ^{31}P MAS-Spektren der Gläser NaBP0.2 und NaBP0.33 kann man entweder auf Unterschiede in der vierten Koordinationssphäre zurückführen oder auf Unterschiede in der zweiten Koordinationssphäre wie z.B. unterschiedliche Koordinationen der beiden Boratgruppen (vgl. auch das DQ MAS-Spektrum des Glases AgBP50 in Abb. 5.3.4).

5.4.4 Verknüpfungen zwischen Borat- und Phosphatgruppen

$^{11}\text{B}\{-^{31}\text{P}\}$ REDOR-Messungen

In diesem Kapitel sollen die Verknüpfungen zwischen allen Boratgruppen und den Phosphatgruppen näher unter die Lupe genommen werden. In den $^{11}\text{B}\text{-}^{31}\text{P}$ -HETCOR-Spektren war es wegen der Problematik des Spinlocks und der Kreuzpolarisation an Quadrupolkernen schwierig, an die Information zu gelangen, ob BO_3 -Gruppen mit Phosphatgruppen verbunden sind (Kap. 5.2.3). Dagegen ist bei $^{11}\text{B}\{-^{31}\text{P}\}$ REDOR-Spektren sofort zu sehen, ob es Verknüpfungen zwischen BO_3 -Gruppen und Phosphatgruppen gibt, außerdem besteht die Möglichkeit, Aussagen über die Anzahl der benachbarten Phosphatgruppen treffen zu können.

Bei den zu untersuchenden Gläsern liegt zumindest für die Dipolwechselwirkung der ^{11}B Kernspins in BO_4 -Gruppen mit benachbarten ^{31}P Kernspins ein Vielspinsystem vor (vgl. Kap. 5.4.1). Damit ist die REDOR-Kurve abhängig von der Lage der einzelnen heteronuklearen B-P-Dipoltenoren zueinander, die zuerst mal unbekannt ist. In vergleichbaren Fällen wurde vorgeschlagen, stattdessen das zweite Moment für den ersten Teil der REDOR-Kurve mit $0 \leq \frac{\Delta S}{S_0} \leq 0,2 \dots 0,3$ zu bestimmen [24]. Anhand der kristallinen Borophosphate wurde geprüft, ob dieser Ansatz in den vorliegenden Gläsern anwendbar ist.

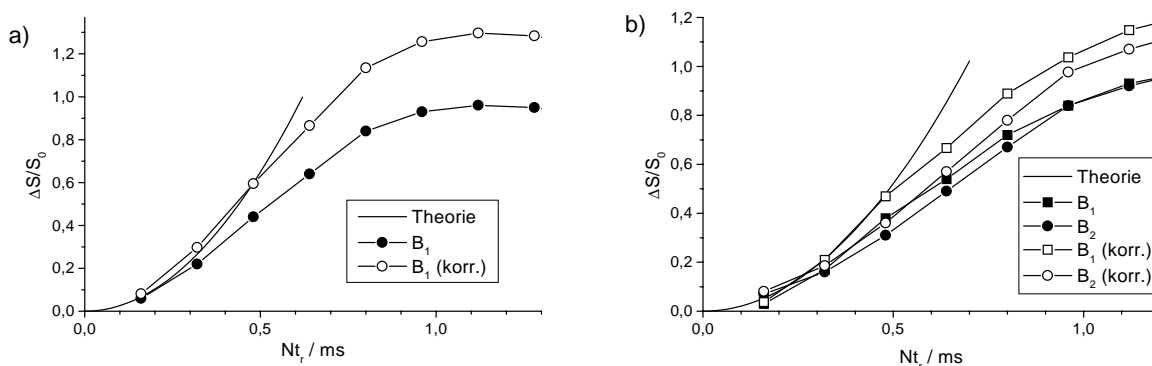


Abbildung 5.26: $^{11}\text{B}\{-^{31}\text{P}\}$ REDOR Kurven für die BO_4 -Resonanzen in BPO_4 (a) und $\text{Na}_5\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}$ (b). Die gefüllten Symbole geben die gemessenen Differenzen wieder, die offenen Symbole die korrigierten Differenzen mit der im Text beschriebenen Satelliten-Korrektur. Die Parabeln sind die errechneten Näherungen aus Gl. (3.25). Dazu wurden die kristallographisch ermittelten Abstände benutzt [95, 96]. Die Parabeln für die beiden Borpositionen in $\text{Na}_5\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}$ fallen damit zusammen.

In Abb. 5.26 kann man die REDOR-Kurven für die verschiedenen BO_4 -Resonanzen in den beiden kristallinen Borophosphaten mit der Näherung aus Gl. (3.25) vergleichen. Die mit Hilfe von MATHEMATICA errechneten Parabeln berücksichtigen keine Geometrie, und sollten daher mit den Kurven für die kristallinen Borophosphate nur im Bereich $0 \leq \frac{\Delta S}{S_0} \leq 0,2 \dots 0,3$ verglichen werden [62]. Ebenfalls in Abb. 5.26 dargestellt sind die REDOR-Kurven nach einer Korrektur für die Intensitäten der Satelliten. Der Korrekturfaktor wurde mit SIMPSON-Simulationen aus den Flächen

der Spektren des Zentralübergangs mit und ohne Zentralband der Satellitenübergänge bestimmt. Die Korrektur basiert auf der Annahme, dass die Satellitenübergänge vollkommen unbeeinflusst von der Dipolwechselwirkung zu den ^{31}P Kernspins sind. Ob diese Annahme zutrifft, soll nicht Gegenstand dieser Arbeit sein. Tatsächlich erreicht man so bei allen BO_4 -Resonanzen eine recht gute Übereinstimmung mit der Parabelnäherung im Bereich $0 \leq \frac{\Delta S}{S_0} \leq 0,3$. Es muss aber die Frage gestellt werden, ob es sinnvoll ist, die Näherung überhaupt zu machen, da in den eigentlichen Gültigkeitsbereich nur zwei Punkte fallen. Höhere Rotationsfrequenzen, die es erlauben würden, mehr Punkte in dem Näherungsbereich zu messen, sind bei dem benutzten Probenkopf nicht möglich. Stattdessen bietet sich aber an, die REDOR-Kurven der kristallinen Borophosphate als Referenz zu nehmen. Das hat sogar den Vorteil, dass man die Frage der Korrektur mit den Satelliten umgeht, die sich gerade bei der großen Überlagerung der beiden BO_4 -Resonanzen als schwierig erweist. Außerdem sind in den Gläsern wegen der unbekannten Geometrie und den Wechselwirkungen mit weiter entfernten ^{31}P Kernspins, die zu einer zusätzlichen Verformung der REDOR-Kurve führen [62], Näherungen mit Berücksichtigung der Geometrie ebenfalls nicht realisierbar. Der Vergleich mit den Kurven der kristallinen Borophosphate stellt daher die beste Möglichkeit dar, die REDOR-Kurven der Gläser unter einem quantitativen Gesichtspunkt zu betrachten.

Da der ^{11}B - ^{31}P doppelresonante Probenkopf nur bei 7,1 T und bei 9,4 T einsetzbar war, überlagern sich BO_3 - und BO_4 -Resonanzen immer in den Spektren (vgl. Abb. 5.22), und ein Fit der REDOR-Spektren wird erschwert. Beim Fit der Spektren der BO_4 -Resonanzen in einem MAS-Experiment ist wie bereits in Kap. 5.4.1 beim Fit der ^{11}B MAS-Spektren in den Silberborophosphatgläsern die Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung vernachlässigbar, und die Spektren der BO_4 -Resonanzen können durch eine Gausslinie gefittet werden. Da aufgrund der starken Überlagerung der beiden BO_4 -Resonanzen bei 9,4 T die Beiträge nicht zu trennen sind, wurde für den Fit nicht zwischen den verschiedenen BO_4 -Resonanzen unterschieden, sondern ihre Linienform durch eine Gausslinie beschrieben, deren Position und Breite variabel gelassen wurde. Damit lässt sich eine gemittelte Tendenz für die BO_4 -Gruppen ermitteln. In Kap. 5.4.4 wird dann gezeigt, dass beide BO_4 -Gruppen an Phosphatgruppen geknüpft sind. Für die BO_3 -Resonanz erweist sich das Erstellen der REDOR-Kurve als noch schwieriger. Aus den ^{17}O - $\{^{31}\text{P}\}$ REDOR-Experimenten in Kap. 4.1.5 ist bekannt, dass bei Quadrupolkernen, deren Spektren die Pulverlinienform unter Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung aufweisen, auch Linienformveränderungen in den REDOR-dephasierten Spektren auftreten können, die eine Folge der Orientierungsabhängigkeit zwischen Dipol- und Quadrupoltensor sind. Wegen des unbekannten Verhaltens der Linienform der BO_3 -Resonanz ist nicht garantiert, dass der Fit die quantitativ richtigen Werte liefert. Wegen der Überlagerung mit den BO_4 -Resonanzen orientiert sich der Fit ja im wesentlichen an der exponierten linken Polstelle. Ein Vergleich der REDOR-Kurven der BO_3 -Resonanzen mit denen der BO_4 -Resonanzen ist somit nicht möglich, wohl aber ein Vergleich der REDOR-Kurven der BO_3 -Resonanzen zwischen den verschiedenen Glaszusammensetzungen.

In Abb. 5.27 a) sieht man die REDOR-Kurven, die das gemittelte Verhalten der BO_4 -Resonanzen

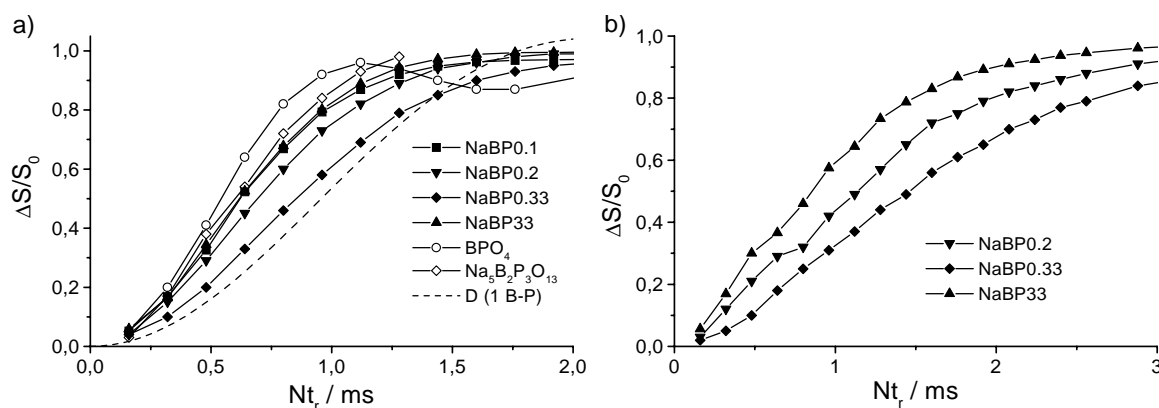


Abbildung 5.27: Gemittelte $^{11}\text{B}\{-^{31}\text{P}\}$ REDOR Kurven für a) BO_4 -Resonanzen und b) BO_3 -Resonanzen. Die Linien sind nur zur Übersicht eingezeichnet. In a) wurden die Kurven für die BO_4 -Resonanzen in den kristallinen Borophosphaten hinzugefügt, ebenso wie die mit MATHEMATICA simulierte Kurve für ein Zweispinsystem mit einem Bor-Phosphor-Abstand von $2,7 \text{ \AA}$ ($D (1 \text{ B-P})$, aus Gl. (3.22)).

in den Natriumborophosphatgläsern beschreiben. Es lässt sich festhalten, dass die Kurven für Glas NaBP0.1 und Glas NaBP33 im wesentlichen ein ähnliches Verhalten zeigen, während die Kurve für Glas NaBP0.2 weniger schnell dephasiert. Die REDOR-Kurve für Glas NaBP0.33 ist deutlich von den anderen Kurven abgehoben und dephasiert am langsamsten. Wenn man die vernünftige Annahme macht, dass sich die Abstände in kristallinen Materialien und Gläsern nicht wesentlich unterscheiden, kann man im Vergleich zu den kristallinen Borophosphaten festhalten, dass im Mittel an die BO_4 -Gruppen weniger als vier Phosphatgruppen gebunden sind. Wenn man weiterhin davon ausgeht, dass auch in Borophosphatgläsern keine Trennstellen an den BO_4 -Gruppen gebildet werden, müssen in den hier vorliegenden Gläsern auch in gewissem Maße an den BO_4 -Gruppen Verknüpfungen zu weiteren Boratgruppen existieren. In den ^{17}O MAS-Untersuchungen (Kap. 4.2.3) wurde zwar nur für Glas NaBP0.33 eine signifikante Anzahl von B-O-B-Brücken gefunden, doch kann man wegen der Überlagerung mit den $\text{Na}\dots\text{O-P}$ -Sauerstoffen und des Signal-Rausch-Verhältnisses der MQMAS-Spektren in den anderen Gläsern B-O-B-Brücken nicht vollkommen ausschließen. Die simulierte REDOR-Kurve, die das Dephasierungsverhalten für ein Zweispinsystem mit einem Bor-Phosphor-Abstand von $2,7 \text{ \AA}$ wiedergibt (Abb. 5.27 a)), kann dagegen als untere Grenze betrachtet werden, von der sich selbst die Kurve des Glases NaBP0.33 deutlich abhebt. Deshalb sind selbst in Glas NaBP0.33 die BO_4 -Gruppen im Mittel an mindestens zwei Phosphatgruppen gebunden. Die Unterschiede zwischen den REDOR-Kurven der BO_4 -Gruppen in den einzelnen Gläsern spiegeln sich in der Verschiebung der Linienschwerpunkte der BO_4 -Resonanzen in den ^{11}B MAS-Spektren wider (Abb. 5.22). Tatsächlich finden sich in Glas NaBP0.1 und Glas NaBP33 ähnliche Linienschwerpunkte, während der Linienschwerpunkt von Glas NaBP0.1 über Glas NaBP0.2 zu Glas NaBP0.33 immer mehr ins Tieffeld wandert.

Die BO_3 -Resonanzen (Abb. 5.27 b)) zeigen dieselben Tendenzen wie die BO_4 -Resonanzen. Damit kann man aussagen, dass auch die BO_3 -Gruppen in den verschiedenen Gläsern im Mittel eine unterschiedliche Anzahl an Phosphatgruppen in zweiter Koordinationssphäre aufweisen.

¹¹B-³¹P} MQ-REDOR-Experimente

Da die beiden BO₄-Resonanzen in den REDOR-Spektren schwer voneinander zu trennen sind, wurde der Versuch unternommen, eine höhere Auflösung mit der MQ-REDOR-Technik zu erreichen. Die hier benutzte Variante ist das sog. MQ-*t*₂-REDOR-Experiment, bei dem das Wiedereinkoppeln der heteronuklearen Dipolwechselwirkung für die Einzelquantenkohärenz erfolgt (Kap. 3.4.1). Dadurch erhält man die gleichen effektiven dipolaren Frequenzen wie beim einfachen REDOR-Experiment.

Das MQMAS-Spektrum wurde für die BO₄-Resonanzen optimiert. Um mehr Informationen über die BO₃-Gruppen zu erhalten, benötigte man einen doppelresonanten 2,5mm-Probenkopf, der nicht zur Verfügung stand. Um zu vermeiden, dass BO₃-Resonanzen in das MQ-REDOR-Spektrum hineingespiegelt werden, wurde mit relativ niedriger Leistung gearbeitet. Die Veränderung der Rotationsfrequenz zu kleineren Werten ist hier unerwünscht, da für die REDOR-Kurve möglichst viele Punkte aufgenommen werden sollen und die Punktinkremente direkt proportional der Rotorperiode sind.

Mit dem in Ref. [64] beschriebenen Phasenzyklus kann ein einzelnes ¹¹B-³¹P} MQ-REDOR-Spektrum innerhalb weniger Stunden aufgenommen werden, allerdings nur bei vollgefülltem Rotor. Beim Auswerten der Spektren fällt allerdings auf, dass sowohl dephasierte als auch nicht-dephasierte Spektren nicht phasenrein sind, sondern einem Phase-Twist unterliegen. Dabei handelt sich nicht um einen Effekt, der mit dem MQ-REDOR-Experiment im speziellen zusammenhängt, sondern um ein Phänomen, das aus vielen 2D NMR-Experimenten bekannt ist, die auf Echo-Sequenzen basieren: Während der Echo-Sequenz wird Antiphase-Magnetisierung in beobachtbare Magnetisierung weiterentwickelt, die dann detektiert werden kann. Verhindert werden kann der Phase-Twist dann durch den Einschub eines weiteren z-Filters direkt vor der Detektion [47]. Damit muss man allerdings den Magnetisierungsverlust in Kauf nehmen, der mit jedem zusätzlichen Puls einhergeht. Daneben muss man auch mit einem unhandlichen Phasenzyklus mit einer Größe von mehreren hundert Akkumulationen arbeiten. Die Aufnahmezeit vergrößerte sich damit auf mindestens einen halben Tag für die nicht-dephasierten REDOR-Spektren im vorderen Bereich der Kurve, für REDOR-Spektren im Bereich von $\frac{\Delta S}{S_0} > 0,6$ muss mindestens mit einem Tag gerechnet werden.

In dieser Arbeit wurde deshalb folgendes Vorgehen gewählt: Angenommen wird, dass der Phase-Twist im wesentlichen eine Verbreiterung der Linienbreiten im isotropen Spektrum ausmacht. Eine erste Auswertung nahm die isotropen Summenprojektionen aller MQ-REDOR-Spektren des Glases NaBP33 mit und ohne Dephasierung und erstellte die REDOR-Kurve durch den Fit der Projektionen mit zwei Gausslinien. Die so entstandene Kurve wurde verglichen mit der REDOR-Kurve, die sich ergibt, wenn man die Betragsspektren, die man aus dem Real- und dem Imaginärteil der MQ-REDOR-Spektren erhält, auswertet. Beide Kurven stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Also kann man davon ausgehen, dass das Vernachlässigen des Phase-Twists immer noch

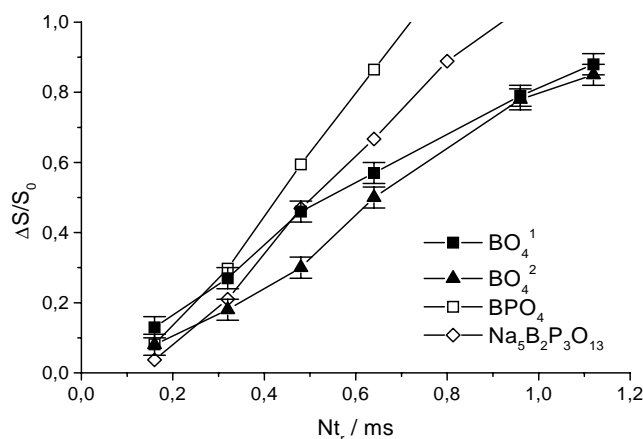


Abbildung 5.28: $^{11}\text{B}\{-^{31}\text{P}\}$ MQ-REDOR-Kurven für die beiden BO_4 -Resonanzen in Glas NaBP33. Die Fehlerbalken, die sich aus dem Fit der isotropen MQ-REDOR-Spektren ergeben, sind eingezeichnet. Zum Vergleich sind auch die REDOR-Kurven der BO_4 -Resonanzen in den kristallinen Borophosphaten dargestellt, die für die Satelliten korrigiert wurden.

zu zuverlässigen MQ-REDOR-Spektren führt. In Abb. 5.28 sieht man die MQ-REDOR-Kurven, die aus den Gaussfits erhalten wurden. Hier ist eindeutig zu sehen, dass beide BO_4 -Resonanzen ähnlich schnell dephasieren. Im Vergleich mit den REDOR-Kurven der kristallinen Borophosphate (im Bereich $\frac{\Delta S}{S_0} < 0,3$) kann man festhalten, dass die BO_4^1 -Resonanz tatsächlich zu einer BO_4 -Gruppe gehören muss, die große Ähnlichkeit mit der BO_4 -Gruppe in kristallinem Bororthophosphat aufweist, also an vier Phosphatgruppen gebunden ist und ähnliche Abstände aufweist. Die BO_4^2 -Resonanz kann dann zu einer BO_4 -Gruppe mit vier Phosphorgruppen in zweiter Koordinationssphäre und etwas größeren Abständen zwischen dem Boratom und den Phosphoratomen gehören. Die zweite Möglichkeit ist, dass sie zu einer BO_4 -Gruppe gehört, die ähnliche Abstände zwischen Boratom und Phosphoratomen hat, aber nur drei Phosphorgruppen in zweiter Koordinationssphäre besitzt. Letztere Erklärung zieht nach sich, dass in Glas NaBP33 auch schon B-O-B-Brücken existieren müssten.

Die MQ-REDOR-Kurven ergänzen also die Informationen aus den REDOR-Spektren, indem sie deutlich machen, dass beide BO_4 -Gruppen an Phosphatgruppen gebunden sind, und dass die Anzahl der Verknüpfungen zu Phosphatgruppen bei beiden Boratgruppen entweder gleich oder nur um eins verschieden sein kann.

5.4.5 Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse ergeben zusammen mit den Ergebnissen aus den ^{17}O NMR-Untersuchungen folgendes Bild für die Natriumborophosphatgläser:

Gibt man Na_2O zu BPO_4 hinzu, dann bilden sich ab einer gewissen Menge von Na_2O aus den BO_4 -Gruppen auch BO_3 -Gruppen, deren Anzahl mit der Menge an Na_2O ansteigt. Trennstellen kommen also auch an den Boratgruppen vor, was bestätigt wird von den ^{17}O NMR-Spektren. Die Anzahl der Verknüpfungen zwischen Borat- und Phosphatgruppen nimmt rapide ab, sichtbar in ^{17}O NMR-Spektren und erkennbar auch in den REDOR-Kurven. Verknüpfungen zwischen Boratgruppen untereinander spielen keine große Rolle, Verknüpfungen zwischen Phosphatgruppen

untereinander existieren nicht. Schon aus den ^{11}B isotropen chemischen Verschiebungen ist ersichtlich, dass auch die BO_3 -Gruppen an Phosphatgruppen gebunden sind. Die REDOR-Spektren zeigen, dass an den Boratgruppen die Zahl der Phosphatgruppen in zweiter Koordinationssphäre mit zunehmendem Netzwerkwandlergehalt zurückgeht. Insgesamt ergibt sich, dass bei Zugabe von Na_2O zu BPO_4 im wesentlichen eine Trennstellenbildung sowohl an den BO_4 -Tetraedern als auch an den PO_4 -Tetraedern einsetzt, es aber nicht zu einer wesentlichen Umordnung zwischen Borat- und Phosphatgruppen kommt.

Die Zugabe von $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ zu NaPO_3 bewirkt zuerst die Entstehung von BO_4 -Gruppen, die nur an Phosphatgruppen gebunden sind. Dabei kommt es zum Umbau des kettenartigen Netzwerks des Metaphosphatglases, bei dem Verknüpfungen zu Phosphatgruppen teilweise durch Verknüpfungen zu Boratgruppen ersetzt werden (^{31}P MAS Spektren). Die im $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Glas vorhandenen BO_3 -Gruppen werden bei kleinem molaren Verhältnis k vollständig zu BO_4 -Gruppen umgebildet. Bei weiterer Zugabe von $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ verschwinden die Verknüpfungen zwischen den Phosphatgruppen untereinander völlig, es treten dann spätestens ab einem molaren Verhältnis $k > 2$ Verknüpfungen zwischen Boratgruppen auf. Die Abnahme der Bindungen zwischen Boratgruppen und Phosphatgruppen lässt sich auch in den REDOR-Spektren verfolgen. Dabei liegen im Mittel drei bis vier Verknüpfungen zu Phosphatgruppen in Glas NaBP0.1 vor und zwei Phosphatgruppen in Glas NaBP0.33. Es liegen immer dieselben Boratgruppen vor, nur das relative Verhältnis ändert sich. Während die Phosphatgruppen unverändert als $\text{Q}_{0\text{P2B}}^2$ -Tetraeder in dieser Glasregion zwischen $k = 1$ und $k = 2$ erhalten bleiben, geschehen wesentliche Veränderungen an den Boratgruppen, wo sich immer mehr BO_3 -Gruppen bilden, und die BO_4 -Gruppen auch Verknüpfungen zu anderen Boratgruppen aufweisen (^{11}B MAS Spektren).

6 Zusammenfassung

Gläser sind hochmoderne Werkstoffe, die vielfältige und wertvolle Eigenschaften aufweisen, die ihren Einsatz in einem breiten Gebiet von einfachem Fensterglas über optische Komponenten bis hin zu Glasfasern ermöglichen. Noch immer werden Glaszusammensetzungen empirisch variiert, um gewünschte Glaseigenschaften zu optimieren, da die Zusammenhänge zum einen zwischen Zusammensetzung und Struktur und zum anderen zwischen Struktur und Glaseigenschaften in vielkomponentigen Glassystemen nur mangelnd durchschaut werden. Die Kenntnis dieser Zusammenhänge kann zeitaufwendige und kostenintensive empirische Optimierungen ersparen. Der erste Schritt dazu ist die Strukturaufklärung und das Verständnis, welche strukturelle Veränderungen sich bei Variation der Zusammensetzung ergeben. Um die Herausforderung dieser Aufgabe in vielkomponentigen Glassystemen zu meistern, müssen zuverlässige Spektroskopie-Methoden gefunden und in Glassystemen mit wenigen Komponenten erprobt werden.

Zu diesem Zweck wurden in der vorliegenden Doktorarbeit hochauflösende und doppelresonante Festkörper-NMR-Experimente zur Aufklärung der Ordnung mittlerer Reichweite in Phosphat- und Borophosphatgläsern angewendet und ihre Leistungsfähigkeit ermittelt. Ein besonderes Schwergewicht lag hierbei auf den Methoden, mit denen Quadrupolkerne, die den Löwenanteil der zu untersuchenden Kerne in Gläsern ausmachen, zuverlässig untersucht werden können. Ein weiteres Ziel der Arbeit war es auch, die gewählten verschiedenen Zugänge, ^{17}O NMR-Spektroskopie auf der einen und ^{11}B und ^{31}P NMR-Spektroskopie auf der anderen Seite, miteinander zu vergleichen.

Das erste Kapitel des experimentellen Teils widmet sich der erstmaligen Anwendung von ^{17}O Festkörper-NMR-Spektroskopie in phosphathaltigen Gläsern. Das erste System, das mit dieser Methode untersucht wurde, war eine Serie von Natriumphosphatgläsern. Es gelang, mittels statischen Echo-Experimenten die NMR-Parameter der Resonanzen von Trennstellensauerstoffen und Brückensauerstoffen zu bestimmen. Nach sorgfältiger Optimierung des statischen Echo-Experimentes kann auch das relative Verhältnis der beiden Sauerstoffpositionen ermittelt werden, bei den meisten Gläsern in Übereinstimmung mit dem binären Modell. Unterschiede werden darauf zurückgeführt, dass aufgrund der Synthesemethode bei stark depolymerisierten Gläsern nicht auszuschließen ist, dass die Anreicherung bei diesen Zusammensetzungen nicht mehr vollständig isotrop ist.

Die Herausforderungen hinsichtlich der durchzuführenden ^{17}O NMR-Experimente erwiesen sich als wesentlich höher als in den bis dahin weltweit untersuchten silicat-, borat- und aluminathaltigen Systemen. So waren die bei 9,4 T, der in der Jenaer Arbeitsgruppe zur Verfügung stehenden höchsten B_0 -Feldstärke, aufgenommenen NMR-Spektren nur zu einem gewissen Maße zur Analyse der phosphathaltigen Gläser geeignet. Messungen im Hochfeld (hier bei 17,6 T) stellten sich als unbedingt nötig heraus, da hier die Auflösung der Spektren aufgrund des verkleinerten Einflusses der Quadrupolwechselwirkung besser ist. Um eine vollständige und gleichförmige Anregung der

Brückensauerstoffe zu gewährleisten und damit eine genaue Bestimmung der NMR-Parameter in einem ^{17}O MQMAS-Experiment zu garantieren, muss mit Rotationsgeschwindigkeiten gearbeitet werden, die deutlich größer als 15 kHz sind.

Mit Hilfe eines der so bestimmten NMR-Parameter, der ^{17}O Quadrupolasymmetrie der Resonanz der Brückensauerstoffe, wird der mittlere P-O-P Brückenwinkel in den binären Phosphatgläsern bestimmt. Die Quadrupolasymmetrie kann entweder aus den statischen Echospektren bei 9,4 T oder aus der Summenprojektion des MQMAS-Spektrums auf die anisotrope Achse ermittelt werden. Der aus der NMR-Spektroskopie ermittelte mittlere Brückenwinkel befindet sich in Übereinstimmung mit der Bestimmung aus Neutronenbeugungsmessungen. Mit zunehmender Depolymerisierung zeigt er die Tendenz, kleiner zu werden, in Übereinstimmung mit Voraussagen aus semi-empirischen Berechnungen. Im Unterschied zur Röntgenbeugung kann man also mit Hilfe der NMR-Parameter den P-O-P-Brückenwinkel bestimmen. Die eingesetzten Methoden in der NMR-Spektroskopie sind auch wesentlich weniger aufwendig als die Neutronenbeugungsmessungen.

In den isotropen ^{17}O NMR-Spektren der Natriumphosphatgläser werden Veränderungen der NMR-Parameter der Trennstellensauerstoffe zwischen den verschiedenen Glaszusammensetzungen sichtbar. Diese Veränderungen, die auf eine veränderte isotrope chemische Verschiebung zurückgeführt werden können, korrelieren mit den Änderungen der Bindungslängen bei Variation des Polymerisierungsgrades. Die ^{17}O MQMAS-Technik bietet also die Möglichkeit, die Veränderungen der Bindungslängen in Phosphatgläsern über die chemische Verschiebung zu studieren.

Mit $^{17}\text{O}\{-^{31}\text{P}\}$ REDOR-Messungen sind die Veränderungen der Bindungslängen an den Trennstellensauerstoffen auch quantitativ ermittelbar. Das wurde an zwei verschiedenen Natriumphosphatgläsern gezeigt. Die Tendenz, dass die Abstände mit zunehmendem Netzwerkandlergehalt zunehmen, wird bestätigt. Die quantitativen Werte stimmen bis auf 0,1 Å mit den mittels Röntgenbeugung in Phosphatgläsern ermittelten Bindungslängen überein. Die leichte Diskrepanz wird auf Wechselfeldinhomogenitäten über das Probenvolumen zurückgeführt.

Bei diesen $^{17}\text{O}\{-^{31}\text{P}\}$ REDOR-Experimenten wurde auch entdeckt, dass REDOR-dephasierte Spektren bei Detektion auf einem Quadrupolkern Linienformveränderungen gegenüber den einfachen Echospektren aufzeigen. Dieser Effekt wurde mit Hilfe von Dichtematrixsimulationen untersucht. Es wird gezeigt, dass er auf einer Abhängigkeit der REDOR-Linienform von der relativen Orientierung zwischen Quadrupoltensor und heteronuklearem Dipoltensor beruht: Einzelne Kristallit-Orientierungen dephasieren unterschiedlich schnell, was in der anisotropen Linienform des Zentralübergangs zu Veränderungen gegenüber der reinen Echo-Linienform führt. Damit lassen sich über REDOR-Experimente an Information zur Struktur nicht nur Abstände, sondern auch die relative Orientierung zwischen Quadrupoltensor und heteronuklearem Dipoltensor ermitteln. In dieser Arbeit konnte damit bestätigt werden, dass die größte Hauptachse des Quadrupoltensors beim Trennstellensauerstoff in Phosphatgläsern fast parallel zu der O-P-Bindung liegt, und der Einfluss

des Natriumions somit keine große Rolle für den ^{17}O Quadrupoltensor spielt.

Neben den ^{17}O NMR-Experimenten in Phosphatgläsern werden auch die ersten ^{17}O NMR-Messungen in Borophosphatgläsern vorgestellt. Dabei wurden verschiedene Zusammensetzungen von ternären Natriumborophosphatgläsern untersucht. Trotz relativ ähnlicher Parameter, die zu großflächigen Überlagerungen der Resonanzen führen, gelang es durch die Kombination von MQMAS-Experimenten in verschiedenen Magnetfeldern, verschiedene Sauerstoffpositionen in den Natriumborophosphatgläsern zu unterscheiden und zu identifizieren. Die Untersuchung der verschiedenen Sauerstoffpositionen zeigt, dass bei den Borophosphatgläsern im wesentlichen ein einheitliches Netzwerk vorliegt, bei denen hauptsächlich Verknüpfungen zwischen Borat- und Phosphatgruppen eine Rolle spielen, und die Verknüpfungen zwischen Phosphatgruppen untereinander und zwischen Boratgruppen untereinander je nach Glaszusammensetzung gar nicht oder nur wenig vorkommen. Trennstellensauerstoffe werden hauptsächlich an den Phosphatgruppen gebildet.

Das zweite Kapitel des experimentellen Teils befasst sich mit der Anwendung einzelresonanter ^{11}B und ^{31}P NMR-Spektroskopie und der Kombination von beiden in doppelresonanten ^{11}B - ^{31}P NMR-Experimenten bei der Untersuchung von Borophosphatgläsern. Dabei wurden neben den Natriumborophosphatgläsern auch eine Serie Silberborophosphatgläser und eine Serie Bleiborophosphatgläser betrachtet.

Schon die einzelresonanten Messungen ergeben wertvolle Details, die sich vor allem in der chemischen Verschiebung bzw. ihrer Veränderung mit der Glaszusammensetzung ausdrücken. So kann man in den Borspektren verschiedene BO_4 -Gruppen und BO_3 -Gruppen unterscheiden. Für die Ermittlung der Natur der Boratgruppen in Borophosphatgläsern wurden zwei unterschiedliche Methoden angewandt. Zur Unterscheidung der verschiedenen Resonanzen muss bei 9,4 T mit der ^{11}B MQMAS-Technik gearbeitet werden. Der Vorzug ist den ^{11}B MAS-Experimenten bei 14,1 T zu geben, die eine einfachere Trennung zwischen den Resonanzen der BO_4 - und BO_3 -Polyedern erlaubt und eine genauere Untersuchung der unterschiedlichen BO_3 -Resonanzen ermöglicht. Mit Hilfe der REDOR-Spektren bzw. der MQ-REDOR-Spektren wird dann deutlich gemacht, dass der Unterschied zwischen diesen verschiedenen Boratgruppen in der Anzahl der an sie gebundenen Phosphatgruppen liegt.

Die Resonanzen der in den Borophosphatgläsern vorhandenen Phosphatgruppen wurden mit Hilfe von ^{31}P MAS-Spektren untersucht. Es wurde gezeigt, dass neue Resonanzen entstehen, die Phosphatgruppen zugeordnet werden können, die Bindungen zu Boratgruppen aufweisen. Zur Unterscheidung von Phosphatgruppen mit unterschiedlichen Nachbarn in zweiter Koordinationssphäre wird die Q^n -Gruppen-Nomenklatur erweitert. Die Resonanzen dieser $Q_{x\text{P}y\text{B}}^n$ -Gruppen (x bezeichnet die Anzahl der Brücken zu Phosphatgruppen und y die Anzahl der Brücken zu Boratgruppen) können in den Spektren identifiziert werden. Die ^{31}P NMR-Spektren spiegeln damit schon das große Bestreben der Phosphatgruppen wieder, sich anstatt mit weiteren Phosphatgruppen mit Boratgruppen zu koordinieren. Unterschiede innerhalb einer einzelnen $Q_{x\text{P}y\text{B}}^n$ -Gruppe können in den

^{31}P DQ MAS-Spektren sichtbar werden, abhängig davon, wie sehr die Resonanzen der verschiedenen Q_{xPyB}^n -Gruppen miteinander überlagern. Die auftauchenden Unterschiede werden zurückgeführt auf Unterschiede in der zweiten Koordinationssphäre. So können die Phosphatgruppen sich z.B. dadurch unterscheiden, dass an eine Q_{xPyB}^n -Gruppe eine BO_3 -Gruppe gebunden ist und eine andere Q_{xPyB}^n -Gruppe eine BO_4 -Gruppe.

Im Rahmen der erstmaligen Anwendung von ^{11}B - ^{31}P doppelresonanten NMR-Experimenten in Borophosphatgläsern werden ^{11}B - ^{31}P HETCOR-Spektren vorgestellt. Es wird gezeigt, dass der Polarisationstransfer zwischen Quadrupolkern und Spin- $\frac{1}{2}$ -Kern mit großer Sorgfalt realisiert werden muss, um möglichst viele wertvolle Informationen aus den Spektren zu erhalten. Die Verknüpfung von Phosphatgruppen mit einer BO_3 -Gruppe wurde in einem HETCOR-Spektrum nachgewiesen. Außerdem kann gezeigt werden, dass alle BO_4 -Gruppen in den untersuchten Gläsern an Phosphatgruppen gebunden sind. Zuordnungen der Resonanzen in den ^{31}P MAS-Spektren zu bestimmten Q_{xPyB}^n -Phosphatpolyedern werden durch die HETCOR-Spektren bestätigt.

In den ^{11}B - $\{^{31}\text{P}\}$ REDOR-Spektren zeigt sich, dass generell in allen untersuchten Natriumborophosphatgläsern neben den Verknüpfungen von BO_4 -Gruppen mit Phosphatgruppen auch Verknüpfungen von BO_3 -Gruppen mit Phosphatgruppen existieren. Aus den REDOR-Spektren lassen sich Tendenzen bei Variation der Glaszusammensetzung sowohl für BO_4 - als auch für BO_3 -Polyeder ablesen. Für die BO_4 -Gruppen kann man die mittlere Zahl der gebundenen Phosphatgruppen anhand des Vergleichs mit den REDOR-Spektren kristalliner Borophosphate abschätzen. MQ-REDOR-Spektren erlauben, zwischen den beiden BO_4 -Resonanzen zu trennen und getrennte REDOR-Kurven für beide aufzunehmen. Damit wird die Zuordnung einer der Resonanzen zu einer BO_4 -Gruppe mit vier Phosphatgruppen in zweiter Koordinationssphäre bestätigt und gezeigt, dass die zweite Resonanz ebenfalls mindestens drei Phosphatgruppen in zweiter Koordinationssphäre aufweisen muss.

Die vorgestellten Untersuchungen, v.a. am ^{17}O Isotop, machen deutlich, dass NMR-Methoden wie die MQMAS-Technik für Quadrupolkerne allein oft noch nicht ausreichend sind, um eine Auflösung zu erreichen, die für die Ermittlung der NMR-Parameter bzw. struktureller Parameter aus den letzteren notwendig ist. Hier ist die Kombination mit der Messung im Hochfeld gefordert oder idealerweise die Kombination hochauflösender Methoden im Hochfeld mit hochauflösenden Methoden im Tieffeld. Hinsichtlich der doppelresonanten Methoden ist festzustellen, dass sie trotz der Quadrupolwechselwirkung einsetzbar sind und wertvolle Ergebnisse in den untersuchten Systemen der Borophosphatgläser bieten, die Informationsmenge aber begrenzt ist. Hier ist die Kombination mit hochauflösenden NMR-Methoden wie der MQMAS-Technik wünschenswert und, wie im Fall der MQ-REDOR-Experimente gezeigt, sehr erfolgreich zum weiteren Gewinn an Informationen, gleichzeitig aber auch zeitaufwendig.

Der Vergleich der beiden gewählten Zugänge zur Struktur mittlerer Reichweite zeigt, dass beide Ansätze komplementär sind. Gemeinsam ist ihnen, dass sie beide Rückschlüsse auf die Verknüp-

fungen von Struktur-Bausteinen der Borophosphatgläser erlauben. ^{17}O NMR-Spektroskopie hat dabei den unschätzbaren Vorteil, einen direkten Zugang zur Ermittlung der Verknüpfungen zu bieten, während man bei den doppelresonanten NMR-Messungen an den zentralen Atomen der Struktur-Bausteine auf die Dipolwechselwirkung zurückgreifen muss. Außerdem ermöglicht die ^{17}O NMR-Spektroskopie eine einfache Bestimmung von Struktur-Parametern wie den Brückenwinkeln und, bei Hinzunahme der doppelresonanten REDOR-Technik, von Bindungslängen. Dagegen kann man mit Hilfe von doppelresonanten Experimenten an den zentralen Atomen der Struktur-Bausteine Rückschlüsse treffen, welche Untereinheit eines Struktur-Bausteines mit welcher Untergruppe eines anderen Struktur-Bausteins verknüpft ist. Dies ist wegen der Verbreiterung durch die Verteilungen und wegen der unbekannten Einflüsse der jeweiligen Untereinheiten auf die ^{17}O NMR-Parameter bisher in der ^{17}O NMR-Spektroskopie nicht möglich, auch wenn Unterschiede in den ^{17}O NMR-Parametern zwischen den einzelnen Glaszusammensetzungen in den hochaufgelösten Spektren sichtbar werden. Vom zeitlichen Aufwand sind beide Zugänge nicht wesentlich unterschiedlich. ^{17}O NMR-Messungen erfordern die aufwendige Synthese mit Hilfe von ^{17}O angereichertem Wasser und, zumindest in phosphathaltigen Gläsern, den Einsatz von Hochfeld-NMR-Spektroskopie; für die Doppelresonanz-NMR-Messungen braucht man einen entsprechenden Probenkopf und es ist empfehlenswert, für die Messungen am ^{11}B Isotop in einer B_0 -Feldstärke zu messen, die eine Trennung von BO_3 - und BO_4 -Resonanzen schon im MAS-Spektrum erlaubt. Der Gesamtaufwand ist bei beiden Methoden vergleichbar. Der beste Weg zur umfassenden Strukturbestimmung ist daher die Kombination beider Zugänge, wie in dieser Arbeit vorgeführt.

Literaturverzeichnis

- [1] W. Vogel: *Glaschemie*. Springer-Verlag, Berlin, 3. Auflage, 1992.
- [2] R. K. Brow. *J. Non-Cryst. Solids* **263-264** (2000), 1–28.
- [3] N. Neuroth. *Spektrum der Wissenschaft - Digest: Moderne Werkstoffe* (1996), 6–17.
- [4] J. Vogel, P. Wange, & P. Hartmann. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* **70** (1997), 220–223.
- [5] R. K. Brow. *J. Non-Cryst. Solids* **94** (1996), 267–273.
- [6] W.H. Zachariasen. *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932), 3841–3851.
- [7] H. Eckert. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **24** (1992), 159–293.
- [8] H. Eckert: *Structural studies of noncrystalline solids using solid state NMR. New experimental approaches and results. in Solid-State NMR IV: Methods and Applications of Solid-State NMR*, Seiten 125–98. Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [9] J.W. Zwanziger. *Int. Rev. Phys. Chem.* **17** (1998), 65–90.
- [10] A. Samoson, E. Lippmaa, & A. Pines. *Molec. Phys.* **65** (1988), 1013–1018.
- [11] A. Llor & J. Virlet. *Chem. Phys. Lett.* **152** (1988), 248–253.
- [12] L. Frydman & J. S. Harwood. *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995), 5367–5368.
- [13] I. Farnan, P. J. Grandinetti, J. H. Baltisberger, J. F. Stebbins, U. Werner, M. A. Eastman, & A. Pines. *Nature* **358** (1992), 31–35.
- [14] H. Maekawa, P. Florian, D. Massiot, H. Kiyono, & M. Nakamura. *J. Phys. Chem.* **100** (1996), 5525–5532.
- [15] R. Hussin, R. Dupree, & D. Holland. *J. Non-Cryst. Solids* **246** (1999), 159–168.
- [16] S. Wang & J.F. Stebbins. *J. Non-Cryst. Solids* **231** (198), 286–290.
- [17] S. Wang & J. F. Stebbins. *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (1999), 1519–1528.
- [18] M. Feike, C. Jäger, & H. W. Spiess. *J. Non-Cryst. Solids* **223** (1998), 200–206.
- [19] T. Gullion & J. Schaefer. *J. Magn. Reson.* **81** (1989), 196–200.
- [20] S.R. Hartmann & E.L. Hahn. *Phys. Rev.* **128** (1962), 2041–2042.
- [21] A. J. Vega. *J. Magn. Reson.* **96** (1992), 50–68.
- [22] A. J. Vega. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1** (1992), 17–32.
- [23] S. M. DePaul, M. Ernst, J. S. Shore, J. F. Stebbins, & A. Pines. *J. Phys. Chem. B* **101** (1997), 3240–3249.

- [24] M. Bertmer, L. Züchner, J.C.C. Chan, & H. Eckert. *J. Phys. Chem. B* **104** (2000), 6541–6553.
- [25] I. P. Gerothanassis & N. Sheppard. *J. Magn. Reson.* **46** (1982), 423–439.
- [26] G. Wu, D. Rovnyak, P. C. Huang, & R. G. Griffin. *Chem. Phys. Lett.* **277** (1997), 79–83.
- [27] M. Witschas, H. Eckert, H. Freiheit, A. Putnis, G. Korus, & M. Jansen. *J. Phys. Chem. A* **105** (2001), 6808–6816.
- [28] M. Villa, M. Scagliotti, & G. Chiodelli. *J. Non-Cryst. Solids* **94** (1987), 101–121.
- [29] J. F. Duce, J. J. Videau, K. S. Suh, & J. Senegas. *Phys. Chem. Glasses* **35** (1994), 10–16.
- [30] Y.H. Yun & P.J. Bray. *J. Non-Cryst. Solids* **30** (1978), 45–60.
- [31] T. Feng & P. Linzhang. *J. Non-Cryst. Solids* **112** (1989), 142–146.
- [32] N.H. Ray. *Phys. Chem. Glasses* **16** (1975), 75–80.
- [33] M. Scagliotti, M. Villa, & G. Chiodelli. *J. Non-Cryst. Solids* **93** (1987), 350–360.
- [34] J.F. Duce, J.J. Videau, & M. Couzi. *Phys. Chem. Glasses* **34** (1993), 212–218.
- [35] J. F. Duce, J. J. Videau, D. Gonbeau, & G. Pflster-Guillouzo. *Phys. Chem. Glasses* **36** (1995), 247–252.
- [36] M. Mehring: *Principles of High-Resolution NMR in Solids*. Springer, 1983.
- [37] K. Schmidt-Rohr & H. W. Spiess: *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*. Academic Press, 1994.
- [38] E.R. Andrew, A. Bradbury, & R.G. Eades. *Nature* **183** (1958), 1802–1803.
- [39] I.J. Lowe. *Phys. Rev. Lett.* **2** (1959), 285–287.
- [40] D. Freude & J. Haase. *NMR Basic Principles and Progress* **29** (1993), 1–90.
- [41] D. Freude: *Quadrupole nuclei in solid-state NMR*, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, ed. by R.A. Myers. John Wiley and Sons, Chichester, 2000.
- [42] C. P. Slichter: *Principles of Magnetic Resonance*. Springer-Verlag, Berlin, second Auflage, 1980.
- [43] K. Narita, J.J. Umeda, & H. Kusumoto. *J. Chem. Phys.* **44** (1966), 2719.
- [44] D. Müller. *Ann. der Physik* **39** (1982), 451–460.
- [45] D. Fenzke, D. Freude, T. Fröhlich, & J. Haase. *Chem. Phys. Lett.* **111** (1984), 171–175.
- [46] E. Lippmaa, A. Samoson, & M. Magi. *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986), 1730.
- [47] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, & A. Wokaun: *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. Oxford University Press, 1990.

- [48] Y. Dumazy, J.-P. Amoureux, & C. Fernandez. *Molec. Phys.* **90** (1997), 959–970.
- [49] P. R. Bodart, J.-P. Amoureux, Y. Dumazy, & R. Lefort. *Molec. Phys.* **98** (2000), 1545–1551.
- [50] J.-P. Amoureux. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2** (1993), 83–88.
- [51] J.-P. Amoureux, C. Fernandez, & S. Steuernagel. *J. Magn. Reson. A* **123** (1996), 116–118.
- [52] J.-P. Amoureux & C. Fernandez. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **10** (1998), 211–223.
- [53] J.-P. Amoureux, C. Fernandez, & L. Frydman. *Chem. Phys. Lett.* **259** (1996), 347–355.
- [54] P.K. Madhu, A. Goldbourt, L. Frydman, & S. Vega. *J. Chem. Phys.* **112** (2000), 2377–2391.
- [55] D. Iuga, H. Schäfer, R. Verhagen, & A.P.M. Kentgens. *J. Magn. Reson.* **147** (2000), 192–209.
- [56] T. Vosegaard, P. Florian, D. Massiot, & P.J. Grandinetti. *J. Chem. Phys.* **114** (2001), 4618–4624.
- [57] D. Massiot. *J. Magn. Reson. A* **122** (1996), 240–244.
- [58] M. Feike, D.E. Demco, R. Graf, J. Gottwald, S. Hafner, & H.W. Spiess. *J. Magn. Reson. A* **122** (1996), 214–221.
- [59] T. Gullion & J. Schaefer. *Adv. Magn. Reson.* **13** (1989), 57–83.
- [60] Y. Pan, T. Gullion, & J. Schaefer. *J. Magn. Reson.* **90** (1990), 330–340.
- [61] K.T. Mueller. *J. Magn. Reson. A* **113** (1995), 81–93.
- [62] M. Bertmer & H. Eckert. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **15** (1999), 139–152.
- [63] M. Pruski, A. Bailly, D.P. Lang, J.-P. Amoureux, & C. Fernandez. *Chem. Phys. Lett.* **307** (1999), 35–40.
- [64] C. Fernandez, D.P. Lang, J.-P. Amoureux, & M. Pruski. *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998), 2672–73.
- [65] T. H. Walter, G. L. Turner, & E. Oldfield. *J. Magn. Reson.* **76** (1988), 106–120.
- [66] S. Hayashi & K. Hayamizu. *Chem. Phys. Lett.* **203** (1993), 319–324.
- [67] S. Schramm & E. Oldfield. *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984), 2502–2506.
- [68] T. M. Clark & P. J. Grandinetti. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **16** (2000), 55–62.
- [69] P. J. Grandinetti, J. H. Baltisberger, I. Farnan, J. F. Stebbins, U. Werner, & A. Pines. *J. Phys. Chem.* **99** (1995), 12341–12348.
- [70] U. Sternberg. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2** (1993), 181–190.
- [71] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calve, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, & G. Hoatson. *Magn. Reson. Chem.* **40** (2002), 70–76.
- [72] M. Bak, J. T. Rasmussen, & N. C. Nielsen. *J. Magn. Reson.* **147** (2000), 296–330.

- [73] J.-P. Amoureux, C. Fernandez, & Y. Dumazy. *J. Chim. Phys.* **92** (1995), 1939–1942.
- [74] M. Zeyer, L. Montagne, V. Kostoj, G. Palavit, D. Prochnow, & C. Jäger. *J. Non-Cryst. Solids* **311** (2002), 223–232.
- [75] T. Uchino & Y. Ogata. *J. Non-Cryst. Solids* **181** (1995), 175–188.
- [76] J.R. van Wazer: *Phosphorus and its Compounds*, Band 1. Interscience, New York, 1958.
- [77] L. Montagne, 2002. private Diskussion.
- [78] M.E. Smith & E.R.H. van Eck. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spect.* **34** (1999), 159–201.
- [79] U. Hoppe, G. Walter, R. Kranold, & D. Stachel. *J. Non-Cryst. Solids* **263-264** (2000), 29–47.
- [80] K. Suzuki & M. Ueno. *J. Phys. (Paris)* **C8** (1985), 261–265.
- [81] H.M. Ondik. *Acta Cryst.* **18** (1965), 226.
- [82] A. Speghini, E. Sourial, T. Peres, G. Pinna, M. Bettinelli, & J.A. Capobianco. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** (1999), 173–177.
- [83] P. Losso, B. Schnabel, C. Jäger, U. Sternberg, D. Stachel, & D.O. Smith. *J. Non-Cryst. Solids* **143** (1992), 265–273.
- [84] U. Hoppe, R. Kranold, A. Barz, D. Stachel, J. Neufeind, & D.A. Keen. *J. Non-Cryst. Solids* **293-295** (2001), 158–168.
- [85] J.M. Goetz & J. Schaefer. *J. Magn. Reson.* **129** (1997), 222–223.
- [86] S. Wolfram: *Mathematica. A System for Doing Mathematics by Computer*. Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1991.
- [87] K. Nishimura, R. Fu, & T.A. Cross. *J. Magn. Reson.* **152** (2001), 227–233.
- [88] T. Gullion, D.B. Baker, & M.S. Conradi. *J. Magn. Reson.* **89** (1990), 479–484.
- [89] H. Scholze: *Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften*. Springer-Verlag, Berlin, 3. Auflage, 1988.
- [90] H.M. Kriz & P.J. Bray. *J. Magn. Reson.* **4** (1971), 76–84.
- [91] J.A. Tossell. *J. Non-Cryst. Solids* **215** (1997), 236–243.
- [92] J. J. Videau, J. F. Duce, & M. Couzi. *Phys. Chem. Glasses* **35** (1994), 253–257.
- [93] J. F. Stebbins, P. Zhao, & S. Kroeker. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **16** (2000), 9–19.
- [94] J.H. Baltisberger, Z. Xu, J.F. Stebbins, S.H. Wang, & A. Pines. *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996), 7209–7214.
- [95] G.E.R. Schulze. *Z. Physik. Chem.* **24** (1934), 215–240.
- [96] C. Hauf, T. Friedrich, & R. Kniep. *Z.Krist.* **210** (1995), 446.

-
- [97] U. Sternberg, F. Pietrowski, & W. Priess. *Z. Phys. Chem. (München)* **168** (1990), 115–128.
- [98] U. Sternberg, 2002. private Diskussion.
- [99] F. Fayon, C. Bessada, J. P. Coutures, & D. Massiot. *Inorg. Chem.* **38** (1999), 5212–5218.
- [100] W. Sun, J. T. Stephen, L. D. Potter, & Y. Wu. *J. Magn. Reson. A* **116** (1995), 181–188.
- [101] L. Koudelka, P. Mosner, M. Zeyer, & C. Jäger. *Phys. Chem. Glasses* **43C** (2002), xx–xx.
- [102] M. Augustin: *NMR-Untersuchungen zum Spinlockverhalten und zum Polarisationstransfer an Quadrupolkernen*. Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität, 2000.
- [103] R. Witter, P. Hartmann, J. Vogel, & C. Jäger. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **13** (1998), 189–200.
- [104] S. Kroeker & J.F. Stebbins. *Inorg. Chem.* **40** (2001), 6239–6246.
- [105] M.E. Rose: *Elementary Theory of Angular Momentum*. J. Wiley, 1967.

A Anhang

A.1 Darstellung der Wechselwirkungen mit Hilfe von irreduziblen sphärischen Tensoren

Zur Ermittlung des Gesamt-Hamiltonoperators im Laborsystem müssen die Beiträge der einzelnen Wechselwirkungen von ihrem Hauptachsensystem ins Laborsystem transformiert werden. Dazu benutzt man in der NMR-Spektroskopie die Rotation von einem Koordinatensystem ins andere mit Hilfe der Eulerwinkel. Gewöhnlich wendet man die Definition von Rose für die Eulerwinkel [105] an: Dabei wird positiv rotiert (d.h. im Gegenuhrzeigersinn), wobei α die Rotation um die ursprüngliche z -Achse, β die Rotation um die neue y -Achse und γ die Rotation um die neue z -Achse beschreiben:

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = R_z''(\alpha) R_y'(\beta) R_z(\gamma). \quad (\text{A.1})$$

Es empfiehlt sich, die Beiträge der Wechselwirkungen mit Hilfe von irreduziblen sphärischen Tensoren auszudrücken, da deren Rotationsverhalten besonders einfach ist:

$$\hat{\mathcal{H}}_{WW}^{HAS} = \sum_{k=0}^2 \sum_{q=-k}^{+k} (-1)^q A_{kq} T_{k-q}. \quad (\text{A.2})$$

Dabei ist A_{kq} der Tensor von Rang k , der den geometrieabhängigen Teil der Wechselwirkung beschreibt und T_{kq} der Tensor von Rang k , der den spinabhängigen Teil der Wechselwirkung beschreibt. Die Elemente der Tensoren für die entsprechenden Wechselwirkungen sind in Tabellen z.B. im Monograph von Mehring [36] aufgelistet.

Zur Transformation eines sphärischen Tensors vom Hauptachsensystem der Wechselwirkung ins Laborsystem kann man nun die Wigner Matrizen benutzen mit:

$$\mathcal{D}_{mn}^{(j)}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im\alpha} d_{mn}^{(j)}(\beta) e^{-in\gamma}. \quad (\text{A.3})$$

Dabei handelt es sich bei α , β und γ um die oben eingeführten Eulerwinkel. Für den sphärischen Tensor ergibt sich nun im Laborsystem:

$$A_{kq}^{LAB} = \sum_{p=-k}^{+k} A_{kp}^{HAS} \mathcal{D}_{pq}^{(j)}(\alpha, \beta, \gamma) = \sum_{p=-k}^{+k} A_{kp}^{HAS} e^{-ip\alpha} d_{pq}^{(j)}(\beta) e^{-iq\gamma}. \quad (\text{A.4})$$

Auch Produkte von sphärischen Tensoren lassen sich recht einfach ausrechnen mit Hilfe von Clebsch-Gordon-Koeffizienten, das Produkt ergibt wiederum einen sphärischen Tensor. Matrixelemente von sphärischen Tensoren in der Basis von Drehimpuls-Eigenzuständen lassen sich einfach mit Hilfe des Wigner-Eckart-Theorems ausrechnen.

Für die reduzierten Wigner Matrizen $d_{m0}^{(l)}(\beta)$ gilt folgender Zusammenhang mit den Kugelflächenfunktionen Y_l^m :

$$d_{m0}^{(l)}(\beta) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_l^m(\beta) e^{-im\phi}. \quad (\text{A.5})$$

Für $m = 0$ sind die reduzierten Wigner Matrizen gleich den Legendre-Polynomen in $\cos \beta$:

$$\begin{aligned} d_{00}^{(0)}(\beta) &= \sqrt{4\pi} Y_0^0(\beta) = P_0(\cos \beta) = 1 \\ d_{00}^{(2)}(\beta) &= \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_2^0(\beta) = P_2(\cos \beta) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \beta - 1) \\ d_{00}^{(4)}(\beta) &= \sqrt{\frac{4\pi}{9}} Y_4^0(\beta) = P_4(\cos \beta) = \frac{1}{8}(35 \cos^4 \beta - 30 \cos^2 \beta + 3). \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Die beiden Legendre-Polynome $P_2(\cos \beta)$ und $P_4(\cos \beta)$ sind in Abb. A.1 dargestellt, wo man erkennt, dass beide keine gemeinsame Nullstelle aufweisen. Die übrigen reduzierten Wigner Matrizen sind z.B. im Anhang von Mehrings Buch [36] aufgelistet.

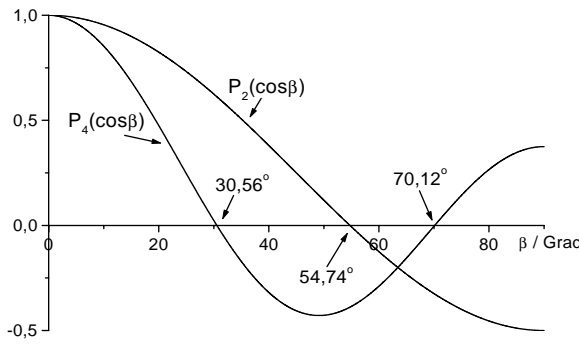


Abbildung A.1: Legendre-Polynome $P_2(\cos \beta)$ und $P_4(\cos \beta)$.

Wie bereits in Kap. 2.1.2 erwähnt, müssen nur die säkularen Anteile der Wechselwirkungen berücksichtigt werden mit $[\hat{\mathcal{H}}_Z, \hat{\mathcal{H}}_{WW}^{sec}] = 0$. Da $\hat{\mathcal{H}}_Z$ mit \hat{I}_z kommutiert, und die Kommutationsrelationen $[\hat{I}_z, \hat{T}_{kq}] = q\hat{T}_{kq}$ gelten, vereinfacht sich der Hamiltonoperator, wenn die Wechselwirkungen nur in erster Ordnung zu berücksichtigen sind, zu:

$$\hat{\mathcal{H}}_{WW}^{HAS} = A_{00}T_{00} + A_{10}T_{10} + A_{20}T_{20}. \quad (\text{A.7})$$

Der antisymmetrische Teil A_{10} der Spinwechselwirkungen kann ebenfalls vernachlässigt werden in erster Ordnung, und man erhält schließlich:

$$\hat{\mathcal{H}}_{WW}^{HAS} = A_{00}T_{00} + A_{20}T_{20}. \quad (\text{A.8})$$

A.2 Herleitung der Quadrupolwechselwirkung

Normalerweise wird die Quadrupolwechselwirkung eingeführt aus dem klassischen Konzept der Wechselwirkung einer Ladungsverteilung mit Dichte ρ mit einem Potential U [42]:

$$E = \int \rho(\vec{r}) U(\vec{r}) d\tau. \quad (\text{A.9})$$

Führt man eine Taylorreihenentwicklung von $U(\vec{r})$ durch, dann gibt der dritte Term die Quadrupolenergie an:

$$E_Q = \frac{1}{2} \sum_{a,b} V_{ab} \int x_a x_b \rho d\tau \quad (\text{A.10})$$

mit

$$V_{ab} = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial x_a \partial x_b} \right|_{r=0}. \quad (\text{A.11})$$

Mit der Definition

$$Q_{ab} = \int (3x_a x_b - \delta_{ab} r^2) \rho d\tau \quad (\text{A.12})$$

hat man ein Maß für die Elliptizität der Ladungsverteilung. Damit ergibt sich für die Quadrupolenergie:

$$E^{(2)} = \frac{1}{6} \sum_{a,b} (V_{ab} Q_{ab} + V_{ab} \delta_{ab} \int r^2 \rho d\tau) \quad (\text{A.13})$$

$$= \frac{1}{6} \sum_{a,b} V_{ab} Q_{ab}. \quad (\text{A.14})$$

Der zweite Term verschwindet, da V die Laplace-Gleichung erfüllt.

Beim Übergang zur Quantenmechanik ersetzt man die klassische Dichteverteilung ρ durch:

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = e \sum_k \delta(\vec{r} - \vec{r}_k) \quad (\text{A.15})$$

wobei über alle Protonen summiert wird. Damit erhält man für den Quadrupoloperator:

$$\hat{Q}_{ab} = e \sum_k (3x_{ak} x_{bk} - \delta_{ab} r_k^2). \quad (\text{A.16})$$

Der Quadrupolhamiltonoperator ergibt sich dann als:

$$\hat{\mathcal{H}}_Q = \frac{1}{6} \sum_{a,b} V_{ab} \hat{Q}_{ab}. \quad (\text{A.17})$$

Setzt man nun Gl. (A.12) in Gl. (A.17) ein, ergibt sich nach etwas längerer Rechnung über das Wigner-Eckardt-Theorem der in Gl. (2.9) aufgeführte Hamiltonoperator im Quadrupol-Hauptachsensystem.

A.3 Pulverlinienformen unter Quadrupolwechselwirkung

Aus der Gl. (2.25) kann man sich mit den entsprechenden Koeffizienten A , B , C die Pulverlinienformen des Zentralübergangs unter Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung für den statischen Fall bzw. für die Rotation unter dem Magischen Winkel ausrechnen. In Abb. A.2 werden charakteristische Linienformen für verschiedene Werte der Quadrupolasymmetrie dargestellt. Die Linien bezeichnen die Positionen der Polstellen, die für einige der Linienformen wichtig sind. Genauer wird in Ref. [43, 44] beschrieben. Die Linienformen unter der MAS-Technik sind drei- bis viermal schmaler als die statischen Linienformen, abhängig vom Wert der Quadrupolasymmetrie.

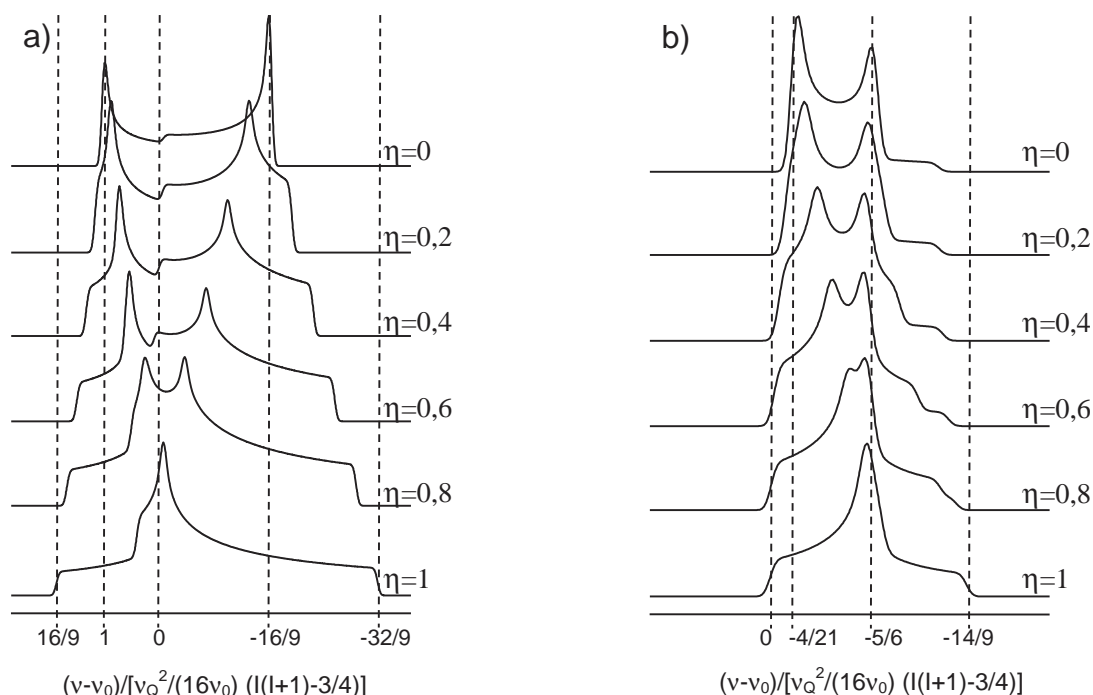
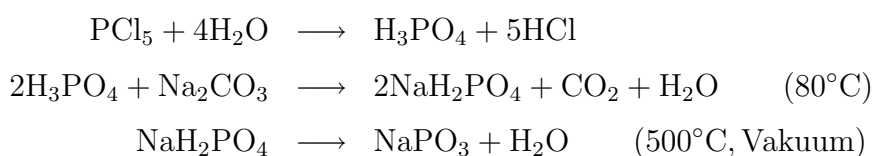


Abbildung A.2: a) Charakteristische Pulverlinienformen des Zentralübergangs unter Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung, a) statisch, b) bei Rotation unter dem Magischen Winkel. Die Linienformen wurden mit einer Gaussfunktion verbreitert.

A.4 Synthesen der Gläser

Natriumphosphatgläser

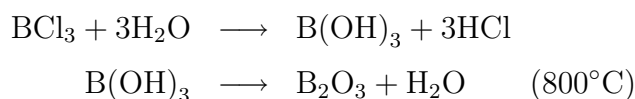
Für die Synthese der Natriumphosphatgläser wurde 45% ^{17}O angereichertes Wasser benutzt:



Die jeweilige Glaszusammensetzung wird dann bei 800°C unter Zugabe von P_2O_5 bzw. Na_2CO_3 aus der Metaphosphat-Zusammensetzung geschmolzen. Einzelheiten der aufwendigen Synthese, die in der Gruppe von Prof. Montagne in Lille durchgeführt wurde, finden sich in Ref. [74].

Natriumborophosphatgläser

Zur Synthese von ^{17}O angereichertem B_2O_3 wurde 40% ^{17}O angereichertes Wasser eingesetzt:



Die jeweilige Glaszusammensetzung wird dann bei 800°C aus ^{17}O angereichertem B_2O_3 und NaPO_3 und unangereichertem Na_2CO_3 und $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ geschmolzen. ^{17}O angereichertes NaPO_3

stammte aus der Synthese der Natriumphosphatgläser. Auch die Synthese der angereicherten Borophosphatgläser wurde in der Gruppe von Prof. Montagne in Lille durchgeführt.

Bleiborophosphatgläser

Die Bleiborophosphatgläser wurden aus der zugehörigen Mischung von Blei(II)-oxid, Borsäure und Phosphorsäure synthetisiert. Das Gemisch wurde langsam auf 1000° C bis 1200° C in einem Platintiegel erhitzt und nach einer halben Stunde auf der höchsten Temperatur in ein Kupfergefäß gegossen und an Luft gekühlt. Die Synthese wurde in der Gruppe von Dr. Koudelka in Pardubice durchgeführt.

Silberborophosphatgläser

Als Ausgangsstoffe für die Synthese der Silberborophosphatgläser dienten Boroxid, Ammoniumdihydrogenphosphat und Silbernitrat. Das Gemisch wurde mit einem Bunsenbrenner erhitzt, bis die Gasbildung (NO_3 und NO_2) nachließ, und dann bei 1000° C im Ofen für eine halbe Stunde geschmolzen. Danach wurde die Schmelze in einem Stahlzylinder gequenchet. Ein Teil der Gläser wurden im Labor von Prof. Zwanziger in Bloomington synthetisiert, der Rest in der Gruppe von Prof. Montagne in Lille.

A.5 Typische experimentelle Bedingungen

Alle Messungen wurden, wenn nicht anders angegeben, an dem Jenaer Bruker-AMX-400-Spektrometer durchgeführt. Falls nicht anders angegeben, wurden dafür kommerzielle 4mm- bzw. 2,5mm-Probenköpfe der Firma Bruker benutzt.

A.5.1 MQMAS-Experimente

Alle MQMAS-Spektren wurden mit einer 3-Puls-z-Filter-Sequenz aufgenommen (vgl. Kap. 3.2). Die ersten zwei Pulse wurden immer mit der höchsten möglichen Leistung durchgeführt, der dritte Puls wurde mit einer mittleren Leistung eingestrahlt. Ausnahme ist hier der Fall der auf den BO_4 -Beitrag optimierten Spektren, bei denen für den dritten Puls die gleiche Leistung wie bei den ersten beiden Pulsen benutzt wurde. Alle Spektren wurden rotationssynchron aufgenommen. Die spektrale Breite in der Tripelquantendimension bei 17,6 T ist relativ klein mit 14 kHz, der höchsten Rotationsfrequenz, die beim 4mm-Probenkopf ohne Bedenken angewendet werden konnte. Um auszuschließen, dass die unbekannte Resonanz nicht bei der beobachteten Position im MQMAS-Spektrum liegt, sondern hereingespiegelt ist, wurde das MQMAS-Spektrum eines der Gläser, des Glases NaBP0.33, mit dem 2,5mm-Probenkopf bei 25 kHz Rotationsfrequenz aufgenommen (vgl. Kap. 4.2.3). Damit konnte gezeigt werden, dass die beobachtete Position im MQMAS-Spektrum bei 14 kHz der tatsächlichen Position entspricht.

¹⁷O MQMAS bei 9,4 T (4mm-Probenkopf)

ν_1 für Puls 1 und 2	35 kHz
Pulslänge 1. Puls	8,0 μ s
Pulslänge 2. Puls	1,5 μ s
Pulslänge 3. Puls	24 μ s
Rotationsfrequenz	12,5 kHz
Messdauer	ca. 18 Stunden

¹⁷O MQMAS-Experimente bei 17,6 T (4mm-Probenkopf), Garching

ν_1 für Puls 1 und 2	60 kHz
Pulslänge 1. Puls	5,0 μ s
Pulslänge 2. Puls	1,0 μ s
Pulslänge 3. Puls	32 μ s
Rotationsfrequenz	14 kHz
Messdauer	ca. 14 Stunden

¹⁷O MQMAS-Experimente bei 17,6 T (4mm-Probenkopf), Leipzig

ν_1 für Puls 1 und 2	83 kHz
Pulslänge 1. Puls	3,8 μ s
Pulslänge 2. Puls	1,4 μ s
Pulslänge 3. Puls	30 μ s
Rotationsfrequenz	14 kHz
Messdauer	ca. 14 Stunden

¹⁷O MQMAS-Experimente bei 17,6 T (2,5mm-Probenkopf)

ν_1 für Puls 1 und 2	104 kHz
Pulslänge 1. Puls	2,8 μ s
Pulslänge 2. Puls	1,0 μ s
Pulslänge 3. Puls	22 μ s
Rotationsfrequenz	30 kHz
Messdauer	6 Tage

¹¹B MQMAS-Experimente bei 9,4 T (4mm-Probenkopf, BO₄-optimiert)

ν_1 für Puls 1 und 2	50 kHz
Pulslänge 1. Puls	6,0 μ s
Pulslänge 2. Puls	2,0 μ s
Pulslänge 3. Puls	2,0 μ s
Rotationsfrequenz	12,5 kHz
Messdauer	8 Stunden

¹¹B MQMAS-Experimente bei 9,4 T (2,5mm-Probenkopf, BO₃-optimiert)

ν_1 für Puls 1 und 2	90 kHz
Pulslänge 1. Puls	3,0 μ s
Pulslänge 2. Puls	1,0 μ s
Pulslänge 3. Puls	15 μ s
Rotationsfrequenz	25 kHz
Messdauer	ca. 1 Tag

A.5.2 DQ-MAS-Experimente

Für alle Doppelquanten-Experimente wurde die BABA-Pulssequenz (vgl. 3.3) angewandt. Die Durchführung geschah wie in Abb. 3.3 gezeigt, wobei ein Superzyklus benutzt wird, der durch ein zweites Element des Doppelquantenfilters, das zu dem Element in Abb. 3.3 phasenverschoben ist, vollständig gemacht wird. Dieser Superzyklus bewirkt, dass die BABA-Pulssequenz robust gegenüber off-Resonanz-Einstrahlung wird und chemische Verschiebungen kompensiert.

³¹P DQ-MAS-Experimente bei 9,4 T (4mm-Probenkopf)

Pulslänge $\frac{\pi}{2}$ -Puls	4,6 μ s
Rotationsfrequenz	12,5 kHz
Messdauer	ca. 2 Tage

³¹P DQ-MAS-Experimente bei 7,1 T (4mm-Probenkopf)

Pulslänge $\frac{\pi}{2}$ -Puls	4 μ s
Rotationsfrequenz	12,5 kHz
Messdauer	ca. 2 Tage

A.5.3 Echo-Experimente

Für die Echo-Spektren hatte in allen Fällen (statisch wie unter MAS) der Echopuls die doppelte Länge wie der erste Puls. Beim Phasenzzyklus wurde nur der Echo-Pfad ausgewählt, und es wurde dafür gesorgt, dass keine Multiquantenechos entstehen können, indem dem zweiten Puls die nötige hohe Selektivität gegeben wurde (d.h. $N=8$ für $I=\frac{5}{2}$, vgl. [49]). Bei den Experimenten, die für die quantitative Auswertung vorgesehen waren, wurde darauf geachtet, dass die Resonanz mit der größten Quadrupolkopplungskonstante gerade selektiv angeregt war.

¹⁷O statische Echo-Experimente bei 9,4 T (4mm-Probenkopf)

Pulslänge 1. Puls	5,5 μ s
Echozeit	30 μ s
Messdauer	18 Stunden

^{17}O MAS-Echo-Experimente bei 17,6 T (4mm-Probenkopf)

Pulslänge 1. Puls	1,2 μs
Rotationsfrequenz	14 kHz
Echozeit	1 Rotorperiode
Messdauer	1 Stunde

 ^{11}B MAS-Echo-Experimente bei 14,1 T (4mm-Probenkopf)

Pulslänge 1. Puls	10 μs
Rotationsfrequenz	12,5 kHz
Echozeit	1 Rotorperiode
Messdauer	1 Stunde

A.5.4 CP- und HETCOR-Experimente

Die HETCOR-Experimente wurden bei zwei verschiedenen Feldstärken durchgeführt. Bei 7,1 T wurde, da zu dieser Zeit kein anderer Probenkopf zur Verfügung stand, ein 4mm DAS-Probenkopf benutzt, der für doppelresonante Messungen umgebaut worden war. Der Magische Winkel war vor Beginn der Messungen mit Hilfe von Yttrium-Aluminium-Granat (YAG) eingestellt und arretiert worden. Die Messungen bei 9,4 T wurden mit einem doppelresonanten 4mm MAS-Probenkopf durchgeführt, der ebenfalls für die Messungen entsprechend umgebaut war.

Beim HETCOR-Experiment wurde in der Regel auf die Anwendung eines sog. Purging-Pulses nach dem Ende der t_1 -Zeit verzichtet. Dieser Puls wird oft eingeführt, um detektierbare Magnetisierung, die sich aus der Antiphase-Magnetisierung entwickelt hat, zu vernichten [47]. Die ohne Purging-Puls aufgenommenen Spektren zeigten sich durchgehend phasenrein, und es wird daher angenommen, dass der negative Effekt, der durch den Intensitätsverlust bei Einsetzen des zusätzlichen Pulses entsteht, bei weitem größer ist als eventuelle positive Effekte.

 ^{11}B - ^{31}P HETCOR-Experimente bei 7,1 T

Pulslänge 1. Puls	10 μs
$\nu_1(^{11}\text{B})$	2,8 kHz
$\nu_1(^{31}\text{P})$	6,0 kHz
Kontaktpulslänge	2 ms
Rotationsfrequenz	12,5 kHz
Echozeit	1 Rotorperiode
Messdauer	3-4 Tage

^{11}B - ^{31}P HETCOR-Experimente bei 9,4 T

$\nu_1(^{11}\text{B})$	23,8 kHz
$\nu_1(^{31}\text{P})$	35,7 kHz
Kontaktpulslänge	2 ms
Rotationsfrequenz	12,5 kHz
Echozeit	1 Rotorperiode
Messdauer	2-3 Tage

A.5.5 REDOR- und MQ-REDOR-Experimente

Die REDOR- und MQ-REDOR-Experimente wurden wie in Abb. 3.4 und Abb. 3.5 dargestellt durchgeführt. Die endlichen Rotordimensionen haben zur Folge, dass trotz großer technischer Sorgfalt Wechselfeldinhomogenitäten über die Länge des Rotors und auch über dessen Durchmesser hinweg entstehen können. Das Resultat solcher Inhomogenitäten ist, dass nicht alle Spins auf der dephasierenden Seite einem π -Puls unterworfen sind, sondern manche einem Puls, der den Magnetisierungsvektor um mehr als 180° dreht, manche einem Puls, der den Magnetisierungsvektor um weniger als 180° dreht. Dadurch wird die Dipolwechselwirkung nicht vollständig refokussiert, und es kommt zu Fehlern in der Interpretation der REDOR-Kurve. Gewöhnlich wird der Rotor nur zu einem Drittel gestopft, um solche Probleme zu minimieren (z.B. [87]). Weiterhin wird mit Superzyklen wie dem XY-4 oder dem XY-8 Zyklus [88] gearbeitet, um Wechselfeldinhomogenitäten, auch infolge schlechter Justierung des π -Pulses auf der dephasierenden Seite, zu minimieren. Daher wurde bei allen REDOR- und MQ-REDOR-Experimenten auf dem dephasierenden Kernspin in dieser Arbeit der XY-4-Superzyklus angewandt. Außerdem wurde bei allen REDOR-Experimenten, um die Wechselfeldinhomogenitäten weiter zu reduzieren, der Rotor immer nur im mittleren Drittel gestopft. Weitere Einzelheiten finden sich in den experimentellen Kapiteln.

 ^{17}O - $\{^{31}\text{P}\}$ REDOR-Experimente

Pulslänge 1. Puls auf ^{17}O	18 μs
Pulslänge π -Puls auf ^{31}P	3,4 μs
Rotationsfrequenz	12,5 kHz
Messdauer (1 Spektrum)	4 Stunden

 ^{11}B - $\{^{31}\text{P}\}$ REDOR-Experimente

Pulslänge 1. Puls auf ^{11}B	30 μs
Pulslänge π -Puls auf ^{31}P	4,8 μs
Rotationsfrequenz	12,5 kHz
Messdauer (1 Spektrum)	2 Stunden

$^{11}\text{B}\{-^{31}\text{P}\}$ MQ-REDOR-Experimente

Pulslänge 1. Puls auf ^{11}B	$9\ \mu\text{s}$
Pulslänge 2. Puls auf ^{11}B	$3,5\ \mu\text{s}$
Pulslänge π -Puls auf ^{31}P	$4,8\ \mu\text{s}$
Rotationsfrequenz	$12,5\ \text{kHz}$
Echozeit	1 Rotorperiode
Messdauer (1 2D-Spektrum)	2-3 Tage

Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, den 3. Dezember 2002

Lebenslauf

Name: Michaela Zeyer
Geburtstag: 18. Februar 1975
Geburtsort: Saarbrücken
Familienstand: ledig

Ausbildung

1981-1985	Grundschule St. Anna in St. Wendel (Saarland)
1985-1994	Gymnasium Wendalinum in St. Wendel
1994	Abitur
1994-1997	Studium der Physik an der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen
1997	Physik-Vordiplom
1997-1998	Graduate Student in Physik an der University of Texas in Austin (USA)
1998	Master of Arts in Physik, Thema der Masterarbeit: „Nuclear Spin Relaxation Times in T'-Phase $\text{La}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{CuO}_4$ “
seit 1999	wissenschaftliche Mitarbeiterin und Promotionsstudentin der Physik an der Friedrich-Schiller-Universität in Jena
Sommer 1999	6 Wochen wissenschaftlicher Austausch im Rahmen eines NATO-Projekts an der Indiana University in Bloomington (USA)
Sommer 2002	12 Wochen Praktikum in der Forschungs- und Entwicklungsabteilung bei Procter & Gamble in Egham (UK)

Danksagung

An erster Stelle möchte ich meinem Betreuer Herrn Prof. Christian Jäger für die tatkräftige Unterstützung bedanken, die er mir auch von Berlin aus gegeben hat. Seine Hinweise und die Diskussionen mit ihm haben die Arbeit voran gebracht.

Prof. Lionel Montagne (Université de Lille) danke ich für eine fruchtbare Zusammenarbeit und für seine unermüdliche und geduldige Hilfsbereitschaft in Fragen der Glaschemie. Ohne ihn wäre die Arbeit an den ^{17}O angereicherten Gläsern nicht möglich gewesen.

An dritter Stelle ist Herr Dipl.-Ing. Frank Perner zu nennen, für den kein technisches Problem unlösbar schien. Ein großes Danke Schön nicht nur für den wiederholten Umbau des doppelresonanten Probenkopfes, sondern auch für die aufmunternden Worte, wenn das Spektrometer mal wieder abgestürzt war!

Ein besonderer Dank gilt auch Herrn Prof. Dieter Freude (Universität Leipzig), der nicht nur Messzeit am 750 MHz-Spektrometer in Garching für mich zur Verfügung gestellt hat, sondern auch stets für Diskussionen über Quadrupolkerne im allgemeinen und ^{17}O NMR-Spektroskopie im speziellen bereitstand. An dieser Stelle möchte ich mich auch bei den Herren Dr. Andre Pampel, Daniel Prochnow und Thomas Loeser bedanken, die mir tatkräftige Unterstützung bei meinen Messzeiten am Leipziger 750 MHz-Spektrometer boten.

Herrn Prof. Berthold Thomas (Technische Universität Bergakademie Freiberg) danke ich für gute Zusammenarbeit und Diskussionen über diese Arbeit, ebenso wie Herrn Prof. Josef W. Zwanziger (Indiana University Bloomington) und Herrn Dr. Ladislav Koudelka (Universität von Pardubice). Letzterem sei auch für die Aufnahme der Ramanspektren an den Bleiborophosphatgläsern gedankt.

Ein Danke Schön auch an Herrn Dr. Peter Hartmann, der immer ein offenes Ohr für alle Fragen hatte, die mit dieser Doktorarbeit zu tun hatten. Ebenso möchte ich Herrn Dr. Ulrich Sternberg für die wertvollen Diskussionen über Quadrupolparameter und ^{31}P chemischen Verschiebungen danken.

Herrn Prof. Jean-Paul Amoureux (Université de Lille) danke ich für die Bereitstellung des Simulationsprogramms PULSAR, ebenso wie Herrn Julien Trebosc für die Hilfe bei der Arbeit mit PULSAR. Dankbar bin ich auch Herrn Dr. Stefan Steuernagel von der Firma Bruker für die Bereitstellung von Messzeit an einem 600 MHz-Spektrometer und für seine Hilfe bei der Handhabung des Gerätes.

Bei Frau Dr. Doris Ehrt möchte ich mich für das Interesse an der Arbeit und die wertvollen Tipps zum Zusammenschreiben bedanken.

Ein Danke Schön an Herrn Markus Augustin für die gute Zusammenarbeit im Rahmen seiner Diplomarbeit. Nicht zuletzt danke ich auch dem Rest der Abteilung Hochfrequenzspektroskopie

für Diskussionen und für Hilfsbereitschaft, aber auch für die freundschaftliche Atmosphäre. Danke an: Raiker Witter, Dr. Marcus Schulz, Dr. Ole Hirsch, Thomas Schreiber, Frank-Thomas Koch, Dr. Marco Braun, Stephanie Hesse, Dr. Petra Rehak, Wolfram Prieß und Dr. Wolfgang Heerdegen. Nicht zu vergessen auch Frau Katrin Redlich und Frau Dagmar Bechstein!

Schließlich möchte ich mich auch bei meinen Eltern bedanken, die mich immer unterstützt haben. Kaum in Worte zu fassen ist der Dank für meinen Lebensgefährten, Herrn Dr. Stefan Düsterer, ohne dessen Rat und Unterstützung ich diese Promotion niemals bewältigt hätte.